Zur Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse von Magnesiumoxyd, Magnesium-Karbonat, Magnesium-Bikarbonat und ihrer Bedeutung für die Wasser-Chemie

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Frithjof Horn
aus Hanau am Main

1939

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen

Referent: Professor Dr. ing., Dr. phil. Diemair.

Korreferent: Professor Dr. Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1939.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546401_0104

Vorliegende Arbeit wurde am Universitäts-Institut für Nahrungsmittel-Chemie der Universität Frankfurt am Main, dessen Leitung Dozent Dr. ing. habil., Dr. phil. W. Diemair mit Wirkung vom Wintersemester 1937/38 ab übernahm, vom Wintersemester 1936/37 bis zum Sommersemester 1938 ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Dr. phil. habil. R. Strohecker und Herrn Dr. K. Schilling, die mir bei der Ausführung der Arbeit in liebenswürdiger Weise jederzeit mit Rat und Tat behilflich waren.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. phil. habil. R. Strohecker und Herrn Dr. K. Schilling auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

A. Einführung 7

B. Versuchsteil 8

Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse von Magnesiumoxyd, Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat in Wasser.

I. Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurefreiem Wasser. 11

1. Vorversuche 11

2. Hauptversuche 11

II. Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurehalt. Wasser 14

III. Versuche über die Gleichgewichtszustände 27

1. Gleichgewichtszustände in den Lösungen 27

2. Versuche über die Zusammensetzung des Bodenkörpers . 29

IV. Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit von Kalziumkarbonat und Kalziumbikarbonat, Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat 34

V. Korrosionsversuche mit Eisendrähten in Magnesiumkarbonat- und Magnesiumbikarbonatlösungen 37

1. Korrosionsversuche in künstlich zusammengesetzten Magnesiumlösungen 37

2. Korrosionsversuche in unentsäuertem und mit Magno entsäuertem Leitungswasser 42

3. Korrosionsversuche mit vorbehandelten Eisendrähten . . 45

C. Zusammenfassung und Auswertung der Versuche für die Praxis . 46

A. Einführung.

Die Frage nach der mehr oder weniger großen Aggressivität des Leitungswassers ist praktisch von großer Bedeutung für die einwandfreie Versorgung der Städte mit Trinkwasser. Durch die Arbeiten von J. Tillmans mit seinen Mitarbeitern O. Heublein[1]) und W. Heckmann[2]) wurden die Gleichgewichtsverhältnisse der kalkhaltigen Wässer, die bei der Entsäuerung in Frage kommen, bei gewöhnlicher und bei höheren Temperaturen weitgehend aufgeklärt. Nicht berücksichtigt wurden dabei solche Wässer, die außer Kalk noch größere Mengen an Magnesiumsalzen enthalten. Dies ist vor allem wichtig bei der Entsäuerung von Wässern mit magnesiumhaltigen Filtermaterialien, wie sie neuerdings vielfach in Anwendung kommen; hierbei handelt es sich in erster Linie um das Magnesit- und das Magno-Verfahren. J. Tillmans und H. Lürmann[3]) führten die Entsäuerung mit Magnesit ein in der Weise, daß sie kohlensäurehaltige Wässer über gebrannten Magnesit leiten, der nach der chemischen Zusammensetzung ein teilweise entkarbonisiertes Magnesiumkarbonat darstellt. Bei diesem Verfahren wird die freie Kohlensäure in Magnesiumkarbonat bzw. Magnesiumbikarbonat übergeführt. Neuerdings wird vielfach ein teilweise gebrannter Dolomit, das sogenannte Magnomaterial[4]) verwendet, das chemisch vorwiegend aus einem möglichst vollständig entkarbonisierten Magnesiumkarbonat neben Kalziumkarbonat besteht. Es zeigte sich nun, daß die durch J. Tillmans und seine Schüler aufgeklärten Kalk-Kohlensäureverhältnisse für magnesiumhaltiges Filtermaterial keine volle Gültigkeit haben. Vielmehr konnten bei der Entsäuerung mit magnesiumhaltigen Filtermaterialien Übersättigungen im Sinne Tillmans beobachtet werden, ohne daß aber eine Trübung und eine Ausscheidung von Kalk erfolgte.

---

[1]) J. Tillmans und O. Heublein, Ges. Ing. *35*, 669—677 (1912).
[2]) J. Tillmans und W. Heckmann, Gas- u. Wasserf. *74*, 1—9 (1931).
[3]) J. Tillmans und H. Lürmann, Gas- u. Wasserf. *74*, 1097 ff. (1931).
[4]) E. Naumann, Gas- u. Wasserf. *79*, 163 ff. (1936).
Vgl. L. W. Haase, Kl. Mitteil. d. Vereins f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene, *12*, Nr. 14, 15 (1936).

Trotzdem in den magnesiumhaltigen Wässern die Kalziumsalze gegenüber den Magnesiumsalzen zurücktreten, wurden, auch wenn das Tillmans'sche Gleichgewicht nicht vorhanden war, Schutzschichten beobachtet. Die vorliegende Arbeit wurde daher mit dem Zweck durchgeführt, festzustellen:

1. Wie groß die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurefreiem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist,
2. Wie groß die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in Wässern mit verschiedenem Kohlensäuregehalt in Abhängigkeit von dem p_H-Wert bei Zimmertemperatur ist,
3. Ob unter bestimmten Bedingungen die Bildung einer Magnesiumrostschutzschicht möglich ist oder nicht.

B. Versuchsteil.

Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse von Magnesiumoxyd, Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat in kohlensäurefreiem Wasser.

Es interessierte zunächst die Frage der Löslichkeit von Magnesiumoxyd in Wasser.

Verschiedene Angaben liegen zwar über die Löslichkeit von Magnesiumoxyd[1]) und Magnesiumkarbonat[2]) vor, die aber ungenau sind. Dies liegt daran, daß die Löslichkeit dieser Magnesiumverbindungen nicht nur allein durch die Temperatur beeinflußt wird, sondern vor allem auch durch die Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit der erhaltenen Produkte. Die Ursache dieser Unterschiede ist vor allem in der Herstellungsweise[3]) zu suchen. Die Reaktionsfähigkeit ist abhängig von der Wahl des Ausgangsstoffes. Während das durch schwaches Glühen des natürlichen Magnesits hergestellte Magnesiumoxyd leicht in Reaktion zu bringen ist, setzt sich das hoch erhitzte und vor allem das grobkristallinische Magnesiumoxyd sehr langsam um. Das pulverförmige Magnesiumoxyd wird im Allgemeinen durch dreistündiges Erhitzen von Magnesiumnitrat, Magnesit und Magnesiumoxalat im elektrischen Ofen bei 810° bis 820° erhalten[4]). Ein sehr lockeres Pulver gewinnt man durch völliges Austreiben von Kohlensäure aus Magnesiumkarbonat durch einstündiges Erhitzen auf 600° im elektrischen Ofen[5]). Auch durch 10 Minuten langes Entwässern von Mag-

[1]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie. *II 2*, 53 (1905).
[2]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie. *II 2*, 68 (1905).
[3]) L. Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie. *B I*, 55 (1937).
[4]) Le Blanc, Richter, Ztschr. f. physikal. Chemie *107*, 357 (1923).
[5]) W. Feitknecht, Helv. chimic. Act. *9*, 1021 (1926).

nesiumhydrat im elektrischen Ofen bei 1000° bzw. 900° (etwa 15 Minuten), oder bei 800° (etwa 30 Minuten) kann man sehr feinpulvriges Magnesiumoxyd erhalten; das erhaltene Produkt ist aber stark hygroskopisch und nimmt auch schnell Kohlensäure aus der Luft auf. Das bei 800° bis 820° geglühte, pulverförmige Magnesiumoxyd hat ebenfalls den Nachteil, daß es merkliche Mengen Kohlensäure und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Wir verwandten für unsere Löslichkeitsversuche reinstes Magnesiumoxyd „Merck", das vorher im elektrischen Ofen bei 800° eine halbe Stunde geglüht wurde. Magnesiumoxyd bildet bei der Vereinigung mit Wasser Magnesiumhydroxyd nach folgender Gleichung:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Zunächst geht wahrscheinlich der Bildung[6]) eine Absorption des Wassers an das Magnesiumoxyd voraus und es bildet sich erst ganz allmählich Magnesiumhydroxyd. Einen erheblichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydratation hat ferner das zur Darstellung des Magnesiumoxyds verwendete Ausgangsmaterial. Bei der Einwirkung von Wasser auf Magnesiumoxyd scheint ganz allgemein mehr oder weniger reaktionsfähiges Magnesiumhydroxyd zu entstehen, das durch Alterung allmählich in einen stabilen Endzustand übergeht. Die Alterung des Magnesiumhydroxyds scheint zunächst verhältnismäßig schnell zu verlaufen, während die völlige Erreichung des stabilen Endzustandes unter gewöhnlichen Bedingungen sehr viel Zeit erfordert. Hohe Magnesiumkonzentrationen in der Lösung beschleunigen die Alterung. Offenbar ist das Auftreten mehr oder weniger reaktionsfähiger Formen und ihrer Alterung eine bei Magnesiumhydroxyd sehr allgemein beobachtete Erscheinung, die eine Erklärung für die beobachteten großen Unterschiede bei der Bestimmung der Löslichkeit abgibt. Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxydes ist demnach vom Alterungszustand des Bodenkörpers abhängig[7]). Nach R. Abegg hat man es möglicherweise bei Magnesiumhydroxyd wie bei den meisten Magnesiumsalzen mit einer weitgehenden Dissoziation zu tun. In gesättigten Lösungen können nicht nur Magnesiumionen und Hydroxylionen vorhanden sein, sondern auch MgOH'Ionen[8]). Nach F. Haissinsky[9]) sollen die Löslichkeitswerte deshalb nicht übereinstimmen, weil Magnesiumhydroxyd zum Teil „kolloidal" gelöst ist.

---

[6]) L. Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, *B I*, 55 (1937).
[7]) Ztschr. f. anorg. Chemie *144*, 150, 272 (1925).
[8]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie *II 2*, 53 (1905).
[9]) F. Haissinsky, Acta phys. chim. U. R. S. S. *3*, 528 (1935).

Diese Erläuterungen geben eine Erklärung für die Unstimmigkeiten bei der Feststellung der Löslichkeit ab.

Gefunden wurden als Löslichkeitswerte[10]) (ausgedrückt als Mole im Liter):

$1{,}61 \times 10^{-4}$ bei 18°	für stark gealtertes Magnesiumhydroxyd nach Gmelin
$3—4 \times 10^{-4}$	nach Abegg
7×10^{-4}	für frisch bereitetes Magnesiumhydroxyd nach Gmelin
$1{,}5 \times 10^{-4}$	

Was die p_H-Messung betrifft, so zeigt sich der Nachteil, daß die Magnesiumoxydmilch die Glasgefäße unter starker Erhöhung der Alkalität[11]) angreift, nicht dagegen Pyrex- und Jenaerglas. Das sich bildende Magnesiumhydroxyd nimmt nach Gmelin aus Glas Kieselsäure auf[12]).

Versuche über die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in kohlensäurefreiem Wasser wurden von F. Gothe[13]) ausgeführt. Gothe macht auch die Beobachtung, daß die zur Löslichkeit verwandten Präparate von Verunreinigungen nicht ganz frei waren. Magnesiumkarbonat enthielt erhebliche Mengen Alkalikarbonat, ferner zeigte sich, daß bei der Ermittlung der Löslichkeit größere Mengen von Silikat störend wirken, dasselbe, was wir bei unseren Versuchen mit Magnesiumoxyd bestätigen konnten. Bei der Arbeitsweise von Gothe zur Bestimmung der Löslichkeit von Magnesiumkarbonat wirkte sich nachteilig aus, daß der Zutritt der Kohlensäure aus der Luft nicht ganz verhindert werden konnte, weder beim Abkühlen noch beim Filtrieren der Lösungen. Gothe gibt für die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat 94,4 mg im Liter an, sagt aber, daß die Anwesenheit von Magnesiumbikarbonat die Löslichkeit wesentlich beeinflußt. Nach R. Abegg[14]) treten verschiedene Hydrate von Magnesiumkarbonat auf, deren Löslichkeit von der Temperatur stark abhängig ist. Ganz genaue Angaben für die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in kohlensäurefreiem Wasser sind nach Abegg[15]) deshalb schwer zu ermitteln, da das Hydrat und Wasser kein stabiles System bilden; hydrolytische Zersetzung tritt nur sehr langsam bei Magnesiumkarbonat ein.

---

[10]) Ztschr. f. anorg. Chem. *144*, 272 — 273 (1925).
[11]) Journ. Americ. Assoc. *25*, 36 (1931).
[12]) Ztschr. f. anorg. Chemie *144*, 158 (1925).
[13]) Chem. Zeit. *39*, 305 — 307, 326 — 327 (1915).
[14]) Handb. d. anorg. Chemie *II 2*, 67 (1905).
[15]) Handb. d. anorg. Chemie *II 2*, 68 (1905).

Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in kohlensäurefreiem Wasser im Liter:

Abegg : 95,0 mg bei 15° C.
Gothe : 94,4 mg bei 18° C.
Naumann : 97,0 mg im Liter bei 12° C.[16]).

I. Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurefreiem Wasser.

1. Vorversuche.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß reines käufliches Magnesiumoxyd mit Wasser bis zur Sättigung geschüttelt wurde. Im einzelnen war die Arbeitsweise folgende:

5 Liter reines über Bariumhydroxyd destilliertes Wasser wurden zur Entfernung etwa noch vorhandener Kohlensäure 15 Minuten lang in einem 5 Liter Kolben aus Jenaerglas gekocht, dann wurde der Kolbeninhalt schnell abgekühlt, dazu 5 g Magnesiumoxyd zugegeben und eine Stunde lang mit der Hand geschüttelt. Die Lösung wurde 24 Stunden stehen gelassen. Der voluminöse Niederschlag setzte sich nur sehr langsam ab. Dann wurde der Inhalt des Kolbens durch ein Faltenfilter filtriert und je 1 Liter des klaren Filtrates in gewogenen, vorher ausgeglühten Platinschalen eingedampft, der Rückstand im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz (etwa eine Stunde) getrocknet und dann gewogen. In 1 Liter Wasser wurden bei verschiedenen Ansätzen folgende Werte ermittelt:

Versuch 1 = 0,015 g MgO i/1
Versuch 2 = 0,016 g MgO i/1
Versuch 3 = 0,017 g MgO i/1
Versuch 4 = 0,018 g MgO i/1

Der p_H-Wert der Lösungen, gemessen mit der Wasserstoffelektrode des Poggendorf'schen Apparates, war $p_H = 10.17$.

Aus dem relativ niedrigen p_H-Wert und aus dem aus der Hydrolysengleichung berechneten Hydroxylwert des Magnesiumhydrates ergibt sich, daß das vorliegende Magnesiumoxyd offenbar durch erhebliche Mengen von Karbonat verunreinigt war. Man mußte, um ein einwandfreies Ergebnis zu erhalten, möglichst unter Kohlensäureabschluß arbeiten.

2. Hauptversuche.

Zur weitestgehenden Entfernung der Kohlensäure wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: Die gut geschüttelten gegen

[16]) Gas- und Wasserfach, *79*, 168 (1936).

Luft geschützten Magnesiumlösungen wurden nach dem Absitzenlassen des Niederschlages (was oft 2 Tage dauerte) bei vermindertem Druck abgehebert und durch einen trockenen Asbesttiegel in die Vorlage filtriert (Abb. 1).

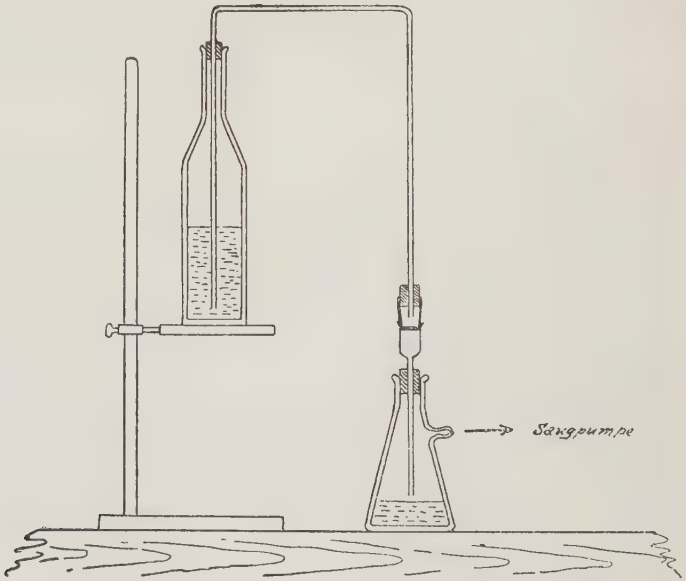


Abb. 1

Dabei war zu beachten, daß nicht zu stark gesaugt wurde, etwa mitgerissene Reste des Bodenkörpers wurden im Asbesttiegel zurückgehalten. Das Filtrieren auf diese Art dauerte bei dem Versuch mit kohlensäurefreiem Wasser sehr lange, da der Bodensatz leicht den Asbesttiegel verstopfte; der Asbestbelag mußte deshalb sehr oft erneuert werden. Im Filtrat, das peinlichst vor Luftzutritt geschützt wurde, wurde die gebundene Kohlensäure durch Titration, das Magnesium gravimetrisch und der p_H-Wert elektrometrisch bestimmt. Die Alkalität wurde in bekannter Weise mit 0,1 n Salzsäure titriert und zwar wurde zuerst bis zum Phenolphthalein-Umschlag (1 ccm 0,35 g Phenolphthalein im Liter auf 200 ccm Filtrat) bis zum p_H-Wert 7,8 titriert[17]), dann wurde zu der gleichen Lösung ein Tropfen Methylorange gegeben und bis zum Methylorange-Umschlag (p_H = 3,4) mit 0,1-n-Salzsäure weiter titriert. Die gravimetrische Bestimmung wurde in der be-

[17]) R. Strohecker, K. Schilling, K. Budenbender. Ztschr. f. Unt. d. Lebensm. *72*, 299 ff. (1936).

kannten Weise durch Ausfällen als Magnesiumammoniumphosphat und durch Wägung als Magnesiumpyrophosphat durchgeführt. Die in einem Platintiegel geglühte und gewogene Pyrophosphatmenge wurde jeweils auf Magnesiumoxyd umgerechnet. Die p_H-Werte wurden mit der Wasserstoffelektrode gemessen. Wir verwandten zuerst die Glockenelektrode[18]) nach Michaelis. Es zeigte sich aber, daß diese Elektrode nicht sehr zuverlässig arbeitete, zumal bei kohlensäurehaltigen Wässern zu unterschiedliche Werte erhalten wurden. Diese Elektrode wurde dann durch die U-Elektrode nach Michaelis[19]) ersetzt, die auch bei kohlensäurehaltigen Wässern ein einwandfreies Arbeiten gestattete. Das zur Sättigung gebrauchte Wasserstoffgas wurde mittels des Kippschen Apparates aus Zink und verdünnter Salzsäure dargestellt und nach dem Vorschlag von Kordatzki[20]) mit gesättigter Sublimatlösung, alkalischer Pyrogallollösung, 5% Kaliumpermanganatlösung und destilliertem Wasser gewaschen.

Wir haben bisher von der Löslichkeit des Magnesiumoxyds gesprochen, obwohl es sich eigentlich um die Löslichkeit von Magnesiumhydroxyd handelt. Wie oben erwähnt, finden sich im Schrifttum Angaben darüber, daß die einzelnen auf verschiedenem Wege hergestellten Magnesiumoxyde sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Aus den von uns angestellten Versuchen ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 1.

Verbrauch p ccm 0,1 n Lös. i/l	Verbrauch m ccm 0,1 n Lös. i/l	MgO grav. mg i/l	p_H Wert	Angew. Menge MgO mg
4,75	1,75	11,20	10,40	1,0
4,30	1,40	10,28	10,62	1,0
3,94	2,94	8,83	10,88	1,0
3,94	2,94	8,88	10,88	1,0

Zu Tabelle 1: Verbrauch p ccm = Anzahl ccm 0,1 n Salzsäure, die notwendig sind um den Phenolphtalein-Umschlag zu erreichen.

Verbrauch m ccm = Anzahl ccm 0,1 n Salzsäure, die notwendig sind um von dem Phenolphtalein-Umschlag den Methylorange-Umschlag zu erreichen.

Die Temperatur während der Versuchsdauer betrug zwischen 18° und 22° C.

---

[18]) W. Kordatzki, Taschb. d. pr. p_H-Messung. Vergl. R. Müller u. Steinicke, München, 97—98 (1935).
[19]) W. Korsatzki, Taschb. d. pr. p_H-Messung. 95 (1935).
[20]) W. Kordatzki, Taschb. d. pr. p_H-Messung. 98—99 (1935).

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist anzunehmen, daß die letzten beiden übereinstimmenden Ergebnisse die richtigen sind, da bei ihnen die höchsten p_H-Werte angetroffen wurden und der Verbrauch an Salzsäure bis zum Phenolphtalein- bzw. Methylorange-Umschlag etwa gleich ist, während bei den ersten Versuchen mit den geringeren p_H-Werten trotz größter Vorsicht etwas Magnesiumkarbonat vorhanden war. Die Unstimmigkeiten bei der Alkalitätsbestimmung, bei welchen sich ein m-Wert von 0 ergeben müßte, deuten an dieser Stelle an, daß das Magnesium zur Bildung von Oxyverbindungen neigt. Die festgestellten p_H-Werte stimmen annähernd mit den von R. B. Smith[21]) und P. M. Giesy für Magnesiumoxyd gefundenen p_H-Werten überein, die für alkalifreies Material gelten. Smith und Giesy fanden bei einer Temperatur von 25,3° einen p_H-Wert von 10,51—10,53, der unter Berücksichtigung der Temperatur den von uns gefundenen p_H-Werten entsprechen dürfte.

II. Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurehaltigem Wasser.

Nachdem nun die Löslichkeit von Magnesiumoxyd im kohlensäurefreiem Wasser festgestellt war, versuchten wir die Veränderung der Löslichkeit des Magnesiumoxyds in Wässern mit bestimmtem Kohlensäuregehalt zu untersuchen. Der Zweck dieser Versuche sollte sein, die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat festzustellen, um dadurch einen Anhaltspunkt für die Ausscheidung von Magnesiumverbindungen zu erhalten. Da Magnesiumhydroxyd nur in geringer Menge löslich ist, erhob sich die Frage, ob man bei Zugabe von Kohlensäure außer Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat auch noch Magnesiumhydroxyd bzw. basische Karbonate vorfinden würde. Um diese Verhältnisse zu untersuchen, stellten wir jeweils Wässer mit bestimmter Menge freier Kohlensäure her, dadurch, daß Magnesiumoxyd im Überschuß zugesetzt wurde. Zunächst wurden die Versuche in einem 5 Liter Kolben aus Jenaerglas durchgeführt, da sich aber zeigte, daß große Kohlensäureverluste auftraten, gingen wir dazu über, in Mineralwasserflaschen mit Patentverschluß die Versuche nachzuprüfen. Dies hatte den Vorteil, daß dadurch die Luft vollständig entfernt wurde, wodurch Verluste an Kohlensäure vermieden werden konnten. Die Mineralwasserflaschen wurden völlig mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt,

[21]) Journ. pharm. Associat. *13*, 1924 (1118—1120).

dessen Gehalt an freier Kohlensäure vorher titrimetrisch nach der Methode von J. Tillmans und O. Heublein[22]) bestimmt wurde, dann wurde ein Gramm Magnesiumoxyd zugegeben, eine Stunde im Schüttelapparat geschüttelt und zwölf Stunden bis zum Absitzen des Niederschlages stehen gelassen. Um einen starken Innendruck und dadurch ein Zerspringen der Flaschen zu vermeiden, wurde ein elastischer Gummihohlkörper[23]) eingelegt. Je mehr freie Kohlensäure die Flüssigkeit enthielt, umso schneller setzte sich der Niederschlag ab, der teilweise, im Gegensatz zu dem angewandten Magnesiumoxyd, kristallinisch war. Ließ man die Wässer längere Zeit stehen, so bildete der teilweise kristallinische Niederschlag eine harte durchscheinende Kruste am Boden und an der Wand der Mineralwasserflaschen; die völlig klare Lösung ließ sich ohne weiteres nach der bereits beschriebenen Methode in kurzer Zeit im Gegensatz zum kohlensäurefreien Versuch abhebern. Um größere Verluste an Kohlensäure zu vermeiden, mußte vorsichtig abgesaugt werden. Ließ man das Filtrat längere Zeit an der Luft stehen, so entwich Kohlensäure, und es entstand ein kristallinischer Niederschlag auf dem Boden und am Rand des Gefäßes. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt (Seite 16 und 17).

Zunächst liegt, wie bereits erwähnt, Magnesiumoxyd in kohlensäurefreiem Wasser als Magnesiumhydroxyd vor. Da Magnesiumkarbonat nach der Literaturangabe[24]) verhältnismäßig gut löslich ist, wird sich bei der geschilderten Versuchsanordnung eine mehr oder weniger große Menge Magnesiumkarbonat bilden. Bei den Versuchen wurde vor der Zugabe von Magnesiumoxyd der p_H-Wert und die Menge der freien Kohlensäure (Tabelle 2, g) bestimmt. Weiterhin wurde in den mit Magnesiumoxyd versetzten Wässern die gleichen Untersuchungen vorgenommen; außerdem wurde die Alkalität gegen Phenolphtalein und Methylorange bestimmt. (Tabelle 2, c u. d). Gleichzeitig wurde der Magnesiumoxydgehalt gravimetrisch in der klaren Lösung ermittelt (Tabelle 2, a). Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist bei ganz geringen Mengen Kohlensäure ein großer Teil als Magnesiumhydroxyd und ein kleiner Teil als Magnesiumkarbonat in Lösung; bei größeren Mengen Kohlensäure wird das Magnesiumhydroxyd von Magnesiumkarbonat völlig verdrängt, d. h. nur Magnesiumkarbonat ist

---

[22]) J. Tillmans, Chem. Unt. v. Wasser u. Abwasser, Verl. W. Knapp, Halle, *72,* (1932).
[23]) Gas- u. Wasserf. *79, 229*—231 (1936).
[24]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie *II 2,* 68 (1905).

Tabelle

Versuch	a gravimetr. best. MgO-menge mg/l	b gravimetr. Werte umgerechnet als (—) log Mol MgO	c Verbrauch p ccm 0,1 n Lös. i/l	d Verbrauch m ccm 0,1 n Lös. i/l	e p_H-Wert	f p(OH)-Wert	g angew. Menge freie CO_2 mg/l
1.	15,50	3,42	4,25	3,00	10,69	3,31	15,00
2.	16,90	3,38	6,00	4,00	10,63	3,37	10,00
3.	24,18	3,22	8,33	5,88	10,68	3,32	24,20
4.	29,30	3,14	5,70	9,00	10,20	3,80	35,20
5.	32,80	3,10	9.80	8,82	10,59	3,41	50,60
6.	33,20	3,17	8,50	10,00	10,43	3,57	40.00
7.	56,60	2,85	12,50	15,00	10,45	3,55	77,00
8.	84,00	2,68	18,00	24,00	10,40	3,60	122,20
9.	85,40	2,68	17,50	25,50	10,41	3,59	116,60
10.	86,92	2,67	20,00	25,00	—	—	151,80
11.	101,70	2,60	24,51	27,94	10,45	3,55	151,80
12	122,30	2,52	28,50	34,00	10,45	3,55	83,60
13.	123,04	2,52	29,41	32,84	10,49	3,51	193,60
14.	130,50	2,49	25,00	34,00	10,38	3,62	158,40
15.	134,50	2,48	29,00	37,50	10,31	3,69	191,40
16.	135,80	2,47	32,21	36,37	10,47	3,53	211,20
17.	168,00	2,38	34,50	47,00	10,34	3,66	191,40
18.	174,70	2,36	39,30	46,40	10,04	3,96	264,00
19.	190,60	2,33	43,00	52,00	10,04	3,96	299,20
20.	221,10	2,26	51,00	57,00	10,14	3,86	300,00
21.	225,90	2,25	52.00	59,30	9,86	4,14	330,00
22.	245,80	2,22	52,00	65,50	10,31	3,69	255,10
23.	247,70	2,21	57,35	67,22	10,18	3,82	332,00
24.	263,70	2,19	57,00	69,50	10,28	3,72	307,00
25.	283,00	2,15	63,00	77,00	10,23	3,77	477,10
26.	286,80	—	68,00	77,00	10,21	3,79	—
27.	294,10	2,14	65,10	80,00	10,27	3,73	422,40
28.	319,60	2,10	68,50	87,00	10,37	3,63	358,50
29.	328,40	—	86,00	78,00	10,41	3,59	—
30.	351,20	—	0	172,00	6,94	7,06	—
31.	360,60	2,05	84,02	91,02	10,40	3,60	418,00
32.	378,00	2,03	86,83	100,80	10,39	3,61	458,80
33.	394,60	—	80,00	105,00	9,99	4,01	—
34.	419,60	1,98	90,10	114,00	10,09	3,91	590,00
35.	428,40	1,98	95,70	113,00	10,25	3,75	754,00
36.	473,60	—	102,85	120,00	10,34	2,66	1094,30
37.	485,20	—	102,80	275,90	10,05	3,95	990,00
38.	510,60	1,90	114,27	135,70	10,33	3,67	581,40
39.	523,20	—	14,00	236,00	8,27	5,73	—
40.	583,70	1,84	123,00	151,00	9,84	4,16	691,00
41.	614,10	1,82	100,70	178,50	10,39	3,61	1024,00
42.	673,00	1,78	164,00	184,00	9,89	4,11	735,40
43.	699,60	1,76	100,00	232,00	8,75	5,25	1288,57
44.	702,50	—	112,00	242,00	9,23	4,77	—
45.	709,00	1,76	152,00	204,00	10,00	4,00	1200,13
46.	735,00	1,74	112,00	258,00	9,68	4,32	1030,00
47.	741,60	—	120,00	250,00	9,40	4,60	—
48.	767,30	1,72	146,42	232,12	9,96	4,04	1194,00

2.

h angewandte Menge MgO	i MgO-mengen als Hydroxyd	k MgO-mengen als Karbonat	l MgO-mengen als Bikarbonat	m MgO-mengen als Ges. MgO	n Kohlensäure als Karbonat aus d. MgO-menge	o Kohlensäure als Bikarbon. aus d. MgO-menge	p Kohlensäure als Ges. CO_2 aus d. MgO-menge
1,0	2,50	12,00	—	14,50	13,20	—	13,20
1,0	4,00	16,00	—	20,00	17,60	—	17,60
1,0	4,90	23,50	—	28,40	25,85	—	25,85
1,0	—	22,80	6,60	29,40	25,08	14,52	39,60
1,0	1,96	35,30	—	37,24	43,10	—	43,10
1,0	—	34,00	3,00	37,00	37,40	6,60	44,00
1,0	—	50,00	5,00	55,00	55,00	11,00	66,00
1,0	—	72,00	12,00	84,00	79,20	26,40	105,40
1,0	—	70,00	16,00	86,00	77,00	35,20	112,20
1,0	—	80,00	10,00	90,00	88,00	22,00	100,00
1,0	—	98,04	6,86	104,90	107,84	15,09	122,93
1,0	—	114,00	11,00	125,00	125,40	24,20	149,60
1,0	—	117,00	6,86	124,40	129,40	15,09	144,49
1,0	—	100,00	18,00	118,00	110,00	39,60	149,60
1,0	—	116,00	17,00	133,00	127,60	37,40	165,00
1,0	—	128,84	8,32	137,10	141,70	18,30	160,00
1,0	—	138,00	25,00	163,00	151,80	55,00	206,80
1,0	—	157,20	14,30	171,40	172,90	31,24	204,16
1,0	—	172,00	18,00	190,00	189,20	39,60	228,80
1,0	—	204,00	12,00	216,00	224,40	26,40	250,80
1,0	—	208,00	14,60	222,60	228,80	29,20	258,00
1,0	—	208,00	27,00	235,00	228,80	59,40	228,20
1,0	—	229,20	19,80	249,00	252,12	43,56	295,68
1,0	—	228,00	25,00	253,00	205,80	55,00	305,80
3 g in $^1/_2$ l	—	252,00	28,00	280,00	277,20	61,60	338,80
1 + 0,5 g	—	272,00	18,00	290,00	299,20	39,60	338,80
3 g in 2 l	—	260,40	29,80	290,20	286,40	65,50	352,00
1,0	—	274,00	37,00	311,00	301,40	81,40	382,80
1,0	—	312,00	16,00	328,00	343,20	35,2	378,40
0,3	—	—	344,00	344,00	—	756,80	756,80
1,0	—	336,08	14,00	305,08	369,68	30,80	404,80
1,0	—	347,32	27,94	375,26	382,05	61,46	434,51
3 + 6 g	—	320,00	50,00	370,00	352,00	110,00	462,00
1,0	—	360,00	47,80	408,20	396,40	105,66	501,60
1,0	—	382,80	34,60	417,40	421,08	76,12	497,20
1 + 2 g	—	411,40	34,30	445,70	452,54	75,46	528,00
1 + 1,5 g	—	411,40	346,10	757,00	452,54	761,40	1213,94
1,0	—	457,08	42,86	499,94	502,78	94,29	597,07
0,5	—	56,00	444,00	500,00	61,60	976,80	1038,40
1,0	—	492,00	56,00	548,00	541,20	123,20	664,40
2,0	—	656,00	155,60	558,40	443,00	342,32	785,40
1,0	—	402,80	40,00	696,00	721,60	88,00	809,60
1,0	—	400,00	264,00	664,00	440,00	580,80	1020,80
1 + 3 g	—	448,00	260,00	708,00	492,80	572,00	1064,80
1,0	—	608,00	104,00	712,00	668,00	242,40	892,40
1,0	—	448,00	292,00	740,00	528,00	572,00	1135,20
1,5 + 1 g	—	480,00	260,00	740,00	528,00	572,00	1135,20
1,0	—	584,00	172,24	756,24	642,40	378,92	1021,32

in Lösung gegangen. Bei weiterem Einleiten von Kohlensäure geht das Magnesiumkarbonat in Magnesiumbikarbonat über und schließlich ist bei Gegenwart von ganz großen Mengen Kohlensäure nur freie Kohlensäure und Magnesiumbikarbonat vorhanden. Diese Verhältnisse lassen sich aus der Bestimmung der Alkalität der magnesiumhaltigen Lösungen ersehen, d. h. aus der Phenolphtalein- und Methylorange-Titration. Der p-Wert der Tabelle 2 (c) gibt die Anzahl ccm 0,1-n-Lösung für 1000 ccm an, die notwendig sind, um den Phenolphtalein-Umschlag (p_H-Stufe = 7,8) zu erreichen; der m-Wert seinerseits gibt die Anzahl ccm 0,1-n-Lösung im Liter an, die notwendig sind, um vom Phenolphtalein-Umschlag auf den Methylorange-Umschlag zu titrieren. (p_H-Stufe = 4,4). Wir setzen voraus, daß sich die Magnesiumkarbonate analog der Titration von Natriumbikarbonat, Natriumkarbonat oder deren Mischungen ermitteln lassen. Zu den verschiedenen p- und m-Werten ist folgendes zu bemerken:

Ergibt die Titration nur einen Verbrauch an p ccm Salzsäure bis zum Phenolphtalein-Umschlag und keinen weiteren Verbrauch m ccm Salzsäure bis zum Methylorange-Umschlag (m=0) so liegt nur Magnesiumhydroxyd gelöst vor.

Ist $p > m$, dann ist Magnesiumhydroxyd und Magnesiumkarbonat in Lösung vorhanden, wobei (p — m) dem Magnesiumhydroxyd entspricht, 2 m entspricht dagegen dem Karbonat.

Ist $p = m$, so ist reines Magnesiumkarbonat in Lösung,
Ist $p < m$, so ist Karbonat neben Bikarbonat in Lösung;
Reagiert die Lösung sauer gegen Phenolphtalein, dann ist $p = 0$, und tritt ein Verbrauch an Natronlauge bis zur Rosafärbung des Phenolphtaleins ein, so entspricht dieser von uns als — p bezeichnete Verbrauch der f r e i e n Kohlensäure.

Ist außerdem noch eine Titration der Alkalität bis zum Methylorange-Umschlag möglich, so liegt noch Magnesiumbikarbonat vor.

Aus Tabelle 2 lassen sich aus den p- und m-Werten die jeweils als Magnesiumhydrat, Magnesiummonokarbonat oder Magnesiumbikarbonat vorhandenen Magnesiumoxydmengen nach folgenden Überlegungen errechnen:

Magnesiumhydroxyd ist alkalisch gegen Phenolphtalein; bei der Titration mit 0,1 n Salzsäure bis zum Phenolphtalein-Umschlag geht es in das Magnesiumchlorid über; der Salzsäureverbrauch entspricht dem p-Wert.

$Mg(OH)_2 + 2\ HCl = MgCl_2 + 2\ H_2O$
1 Molekül $Mg(OH)_2$ entspricht einem Mol MgO
1 HCl entspricht $\frac{MgO}{2}$

1 ccm 0,1 n HCl demnach $\frac{1 \times 40}{2 \times 10} = 2$ mg MgO

Multipliziert man den p-Wert mit 2, so erhält man die als Magnesiumhydrat in Lösung gegangenen Magnesiummengen als Magnesiumoxyd.

Liegt in der Lösung Magnesiumoxyd allein vor, so reagiert die Lösung alkalisch gegen Phenolphtalein. Titriert man diese Lösung mit 0,1 n Salzsäure bis zum Phenolphtalein-Umschlag, so wird das Magnesiumkarbonat in Magnesiumbikarbonat übergeführt, entsprechend folgender Gleichung:

Gleichung I: $2\ MgCO_3 + 2\ HCl = Mg(HCO_3)_2 + MgCl_2$.

Diese Lösung reagiert alkalisch gegen Methylorange (gelb); titriert man nun weiter mit 0,1 n Salzsäure bis zum Methylorange-Umschlag, so wird das Magnesiumbikarbonat zu freier Kohlensäure zersetzt, welche bei niedriger Konzentration keinen Einfluß auf den Umschlag des Methyloranges hat. Diese Umwandlung entspricht der Geichung:

Gleichung II: $Mg(HCO_3)_2 + 2\ HCl = MgCl_2 + 2\ H_2CO_3$.

Der Verbrauch an Salzsäure ist hier größenordnungsgemäß der gleiche, also ist p = m, demnach liegt in der Lösung reines Magnesiumkarbonat vor. Nach Gleichung I entspricht 1 Mol Salzsäure = 1 Mol Magnesiumoxyd aus Magnesiumkarbonat.

Liegt in einer Lösung Magnesiumhydroxyd neben Magnesiumkarbonat vor, so wird der p-Wert größer als der m-Wert sein. Die Differenz zwischen p und m, also (p — m), entspricht dem Titrationswert für das Magnesiumhydroxyd und ergibt, mit 2 multipliziert, die gelösten Milligramm Magnesiumoxyd im Liter als Magnesiumhydrat. Es ist also (p—m) × 2 = Magnesiumoxyd als Magnesiumhydrat.

Aus Gleichung II ist ersichtlich, daß zur Umwandlung des aus dem Magnesiumkarbonat entstandenen Magnesiumbikarbonates wieder zwei Mole Salzsäure verbraucht werden, also ist bei der Karbonattitration der m-Wert = dem p-Wert. Somit entspricht bei dem Karbonat p = m und es ist ein Mol Salzsäure = einem Mol Magnesiumoxyd als Magnesiumkarbonat. Das Karbonat berechnet sich demnach aus der Titration mit Hilfe des Produktes

m $\times$ 4. Ist nun in der Lösung Magnesiumhydrat neben Magnesiumkarbonat vorhanden, so ist, wie oben schon ausgeführt, (p — m) $\times$ 2 = Magnesiumhydroxyd als Magnesiumoxyd und m $\times$ 4 = Magnesiumkarbonat als Magnesiumoxyd. Für den Fall, daß Magnesiumbikarbonat allein vorhanden ist, gilt die Gleichung II. In diesem Falle entspricht 1 HCl $= \frac{MgO}{2}$ als Magnesiumbikarbonat, d. h., der m-Wert ist in diesem Falle mit 2 zu multiplizieren um das Magnesiumoxyd zu errechnen, welches in Lösung als Magnesiumbikarbonat vorliegt. Wenn neben Magnesiumkarbonat noch Magnesiumbikarbonat in der Lösung vorhanden ist, so wird bei der Titration der m-Wert größer als der p-Wert sein; es errechnet sich dann aus der Titration das in Lösung vorhandene Bikarbonat als (m — p) $\times$ 2 und das gelöste Karbonat aus dem Produkt p $\times$ 4. Die durch die titrimetrische Ermittlung des p- und m-Wertes sich ergebenden Beziehungen für Magnesiumhydrat, Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat sind in der Tabelle 3 übersichtlich zusammengestellt.

Die aus den Titrationen von p- und m-Wert sich ergebenden Berechnungen für die Tabelle 2 sind in Rubrik i, k u. l zusammengestellt; Spalte m stellt die Summe der aus Magnesiumhydroxyd und Magnesiumkarbonat bzw. Magnesiumbikarbonat errechneten Werte dar.

Aus den aus der Titration erhaltenen Werten ist aus Tabelle 2 ersichtlich, welche Magnesiumsalze jeweils vorliegen; bei den Versuchen 1 bis 4 ist Magnesiumhydrat und Magnesiumkarbonat in Lösung gegangen; aus den folgenden Versuchen ersieht man, daß Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat gelöst ist und zwar hauptsächlich Magnesiumkarbonat neben geringen Mengen Magnesiumbikarbonat, Der Fall p = m, bei dem reines Magnesiumkarbonat vorliegt, ist ungefähr bei Versuch 5 und 6 erreicht. Trotz hoher Werte an freier Kohlensäure ist bei den späteren Versuchen die Hauptmenge des Magnesiumoxydes als Magnesiumkarbonat in Lösung gegangen. Die Werte für Magnesiumbikarbonat schwanken zwar sehr, treten jedoch völlig gegen Magnesiumkarbonat zurück. Betrachtet man den p_H-Wert der Lösungen aus Tabelle 2 (e), so zeigt sich, daß selbst bei großen Mengen an freier Kohlensäure ein hoher p_H-Wert erreicht wird, solange vorwiegend Magnesiumkarbonat gelöst ist; erst wenn mehr Magnesiumbikarbonat in Lösung geht und das Karbonat verdrängt, erkennt man ein deutliches Sinken des p_H-Wertes. Bei weiterer Erhöhung des Kohlensäuregehaltes sinken die CO_3"Ionen

Tabelle 3.

vorhanden	p	m	Berechnung
1. $Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 + 2\,HCl = MgCl_2$		$p \times 2$ = mg MgO i/l als $Mg(OH)_2$
2. $MgCO_3$	$2\,MgCO_3 + 2\,HCl = Mg(HCO_3)_2 + MgCl_2$	$Mg(HCO_3)_2 + 2\,HCl = MgCl_2 + 2\,H_2CO_3$	$p = m \times 4$ = mg MgO i/l als $MgCO_3$
3. $Mg(HCO_3)_2$		$Mg(HCO_3)_2 + 2\,HCl = MgCl_2 + 2\,H_2CO_3$	$m \times 2$ = mg MgO i/l als $Mg(HCO_3)_2$
4. $Mg(OH)_2 + MgCO_3$	$p > m$	$m < p$	$(p-m) \times 2$ = mg MgO als $Mg(OH)_2$
			$m \times 4$ = mg MgO i/l als $MgCO_3$
5. $MgCO_3 + Mg(HCO_3)_2$	$p < m$	$m > p$	$(m-p) \times 2$ = mg MgO als $Mg(HCO_3)_2$
			$p \times 4$ = mg MgO i/l als $MgCO_3$
6. H_2CO_3	— p sauer gegen Phenolphtalein $H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$	$p = o$; $m = o$	$-p \times 4{,}4$ = mg CO_2 i/l

allmählich unter Bildung von HCO_3'Ionen, dadurch wird das dem Sättigungszustande von Magnesiumkarbonat entsprechende Gleichgewicht gestört; die Folge ist, daß weitere Mengen von Magnesiumbikarbonat in Lösung gehen.

Um festzustellen, ob bei den vorliegenden Versuchen schon ein Sättigungszustand für Magnesiumkarbonat vorliegt, wurde von folgender Überlegung ausgegangen:
Nach A b e g g[25]) beträgt das Löslichkeitsprodukt

$$Mg'' \times CO_3'' = 25{,}7 \times 10^{-6}$$

Berechnet man hieraus die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates, so ist, da $Mg = CO_3$ ist

$$Mg = \sqrt{25{,}7 \times 10^{-6}} = 5 \times 10^{-3}$$

$Mg = 5 \times 10^{-3}$ Mol, entsprechend $5 \times 10^{-3} \times 24 = 120$ mg Mg pro Liter.

Aus unseren Versuchen ergibt sich, daß trotz des Bikarbonatgehaltes die tatsächlich vorhandenen Magnesiumkarbonatmengen in vielen Fällen wesentlich größer sind, als sie nach dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumkarbonates sein durften. Es geht aber andererseits aus den Versuchen hervor, daß ein Sättigungszustand des Magnesiumkarbonates keineswegs, selbst nicht bei den höchsten gefundenen Karbonatmengen erreicht war.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich schon, daß die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates

1. sehr groß ist und daß sie
2. abhängig ist von der Kohlensäurekonzentration und dem aktuellen Säuregrad.

Aus diesem Grunde versuchten wir, die Löslichkeit des Magnesiums in Abhängigkeit vom p_H-Wert g r a p h i s c h zu beweisen. Da der p_H-Wert der negative Exponent der Wasserstoffionenkonzentration ist und Magnesiumoxyd bisher in mg im Liter angegeben wurde, so war die kurvenmäßige Aufstellung dieser Werte nicht möglich. Es läßt sich jedoch dadurch ermöglichen, daß die Magnesiumoxydwerte durch den negativen Exponenten ausgerechnet werden. Hierzu sei folgendes Beispiel angeführt:

gravimetrisch bestimmt: 32,8 mg i/1 Magnesiumoxyd.

In Molen ausgedrückt ergibt sich: $\frac{32{,}8}{40{,}0} \cdot 10^{-3} = 10^{-3{,}1}$ Mol MgO.

3,1 ist dann P, d. h. P ist der negativ geschriebene Exponent der in Molen ausgedrückten MgO-Konzentration.

Nach dieser Umrechnung kann man die Abhängigkeit des Magnesiumoxydgehaltes vom p_H-Wert leicht graphisch darstellen

und zwar sind auf der Abszisse der P-Wert, auf der Ordinate die p_H-Wert aufgetragen. (Abb. 2, Seite 23).

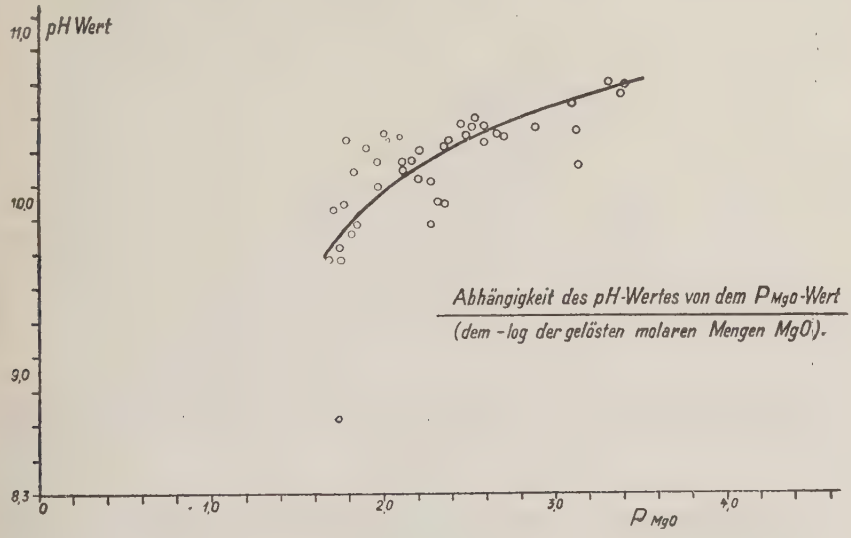


Abb. 2

Diese Darstellung zeigt die Löslichkeit von $Mg^{\cdot\cdot}$ Ionen bei Anwesenheit von Kohlensäure bei verschiedenen p_H-Werten, woraus hervorgeht, daß sich bei niedrigen p_H-Wert-Änderungen von $p_H = 9{,}7$ auf $p_H = 10{,}7$ die Löslichkeit der Magnesiumverbindungen von P 1,7 bis P 3,4 sehr stark ändert, d. h. der p_H-Wert von Magnesiumkarbonatlösungen ändert sich mit stark wechselnder Konzentration ganz unerheblich, sodaß also Magnesiumkarbonatlösungen als gute Pufferlösungen anzusprechen sind.

Man kann auch die gelösten Magnesiumkarbonatmengen, ausgedrückt als Magnesiumoxyd, in Abhängigkeit von dem dem p_H-Wert entsprechenden Wert der Hydroxylkonzentration darstellen (p OH-Wert) Siehe Abb. 3 Seite 24.

Bei dieser Überlegung zeigt sich, daß bei geringem Magnesiumgehalt, also bei Anwesenheit von Magnesiumhydratlösungen eine gewisse Äquivalenz zu beobachten ist, während bei höheren Magnesiumwerten der Hydroxylgehalt um mehrere Zehner Potenzen geringer ist, d. h. der Magnesiumhydratgehalt geht bei Anwesenheit von Magnesiumkarbonat sehr zurück und verschwindet ganz zu dessen Gunsten.

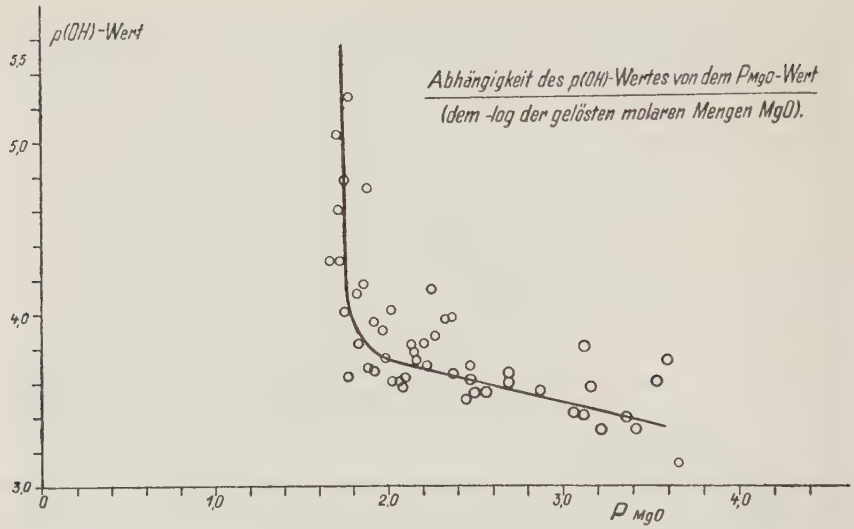


Abb. 3

Es wurde noch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei welchen neben freier Kohlensäure nur noch Magnesiumbikarbonat vorhanden war. In diesem Falle trat überhaupt keine Rotfärbung der Lösung durch Phenolphtalein mehr auf, d. h. die Lösung reagierte sauer gegen Phenolphtalein und deshalb kommt in solchen Fällen nur die Methylorangetitration in Frage. Die Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Seite 24).

Tabelle 4.

Versuch	angewandte Menge MgO	pH-Wert	Verbrauch m ccm 0,1 n Lös. i|l	MgO berechn. als Bikarbonat	MgO berechn. als Ges. MgO	—p 0,1 n NaOH i|l	frei CO_2 mg i|l	Bikarbonat-Kohlensäure mg i|l	Gesamt-Kohlens. fr. + Bik. Kohl. mg i|l
1.	100 mg	6,32	45.0	90	90	215	946	198	1144
2.	100 mg	5,87	31,0	62	62	155	682	136	818
3.	200 mg	6,09	65,0	130	130	115	506	541	1047
4.	300 mg	6,18	123,0	246	246	215	946	286	1232
5.	1 g	6,36	348,0	696	696	237	1042	1531	2573
6.	1 g	6,22	422,5	845	845	265	1162	1859	3021
7.	1 g	6,38	452,0	904	904	165	728	1950	2678

Aus den Versuchen 1 bis 7 ist zu ersehen, daß infolge Anwesenheit sehr großer Mengen Kohlensäure der p_H-Wert sehr stark erniedrigt wird. Neben gelöstem Magnesiumkarbonat ist noch eine große Menge freier Kohlensäure vorhanden. Auffallend bei den Versuchen ist, daß nicht die ganze angewandte Magnesium-

oxydmenge trotz langen Einleitens von Kohlensäure und langen Schüttelns in Lösung gegangen ist, sondern ein gewisser Teil ungelöst bleibt.

Vergleicht man in Tabelle 2 die aus den p- und m-Werten berechneten Mengen für Karbonat und Bikarbonat, wie sie an Magnesiumoxyd gebunden sind und vergleicht ihre Summe (Spalte m) mit den gravimetrisch bestimmten Werten (Rubrik a), so findet man bei den meisten Versuchen eine annähernd gute Übereinstimmung. Man kann nun außerdem in Tabelle 2 eine Abhängigkeit des Magnesiumionengehaltes von der Kohlensäurekonzentration beobachten, d. h. aus den Magnesiumoxydwerten für Karbonat und Bikarbonat lassen sich die Mengen gebundener Kohlensäure berechnen. Dazu dient folgende Überlegung:

Im Karbonat entspricht 1 $MgO = 1\ CO_2$,
also 40 mg $MgO = 44$ mg CO_2 als Karbonat.

Die Magnesiumoxydwerte des Karbonates sind demnach mit $\frac{44}{40}$ also mit 1.1 zu multiplizieren, um die Kohlensäuremengen zu erhalten.

Im Bikarbonat entspricht 1 $MgO = 2\ CO_2$; man muß deshalb die Magnesiumoxydwerte des Bikarbonates mit 2.2 multiplizieren. Wir erhalten für Tabelle 2 zwei weitere Rubriken n und o, welche die als Karbonat bzw. als Bikarbonat gebundenen Kohlensäuremengen darstellen; in einer weiteren Rubrik p ist die Summe der beiden Kohlensäurewerte, also die gesamte an Magnesiumoxyd gebundene Kohlensäuremenge festgelegt. Vergleicht man nun die berechnete Gesamtkohlensäure, die an Magnesiumoxyd als Karbonat bzw. Bikarbonat gebunden ist, mit der ursprünglichen Menge an freier Kohlensäure, die vor Zugabe von Magnesiumoxyd bestimmt wurde (Rubrik g), so ersieht man daraus, daß die ursprüngliche Menge Kohlensäure größer ist, als die an Magnesiumoxyd gebundene. Daraus folgt, daß ein Teil der Kohlensäure in dem Niederschlag verschwindet und für die Bestimmung verloren geht.

Trägt man die nach vorstehender Berechnung gefundenen Werte für Karbonat-, Bikarbonat- und Gesamtkohlensäure auf der Ordinate graphisch auf und auf der Abszisse das aus der Titration berechnete Gesamtmagnesiumoxyd, so erhält man drei Kurvenbilder (vergl. Abbildung 4: in Kurve I ist die Karbonatkohlensäure in Abhängigkeit von dem Gesamtmagnesiumoxyd festgelegt. Bei geringen Kohlensäuremengen liegen die beiden Kurven für Karbonat- und Gesamtkohlensäure sehr

nahe zusammen, d. h., die Kohlensäure ist fast vollständig als Karbonat gebunden, geringe Abweichungen sind durch die kleinen Mengen an Bikarbonatkohlensäure verursacht, die durch Dissoziation entstehen können.

Berücksichtigt man bei dieser Betrachtung den p_H-Wert, so ist aus Tabelle 2 ersichtlich, daß bis zu einem p_H-Wert von $p_H = 10{,}3$ fast nur Magnesiumkarbonat oder Magnesiumhydroxyd vorhanden ist, erst bei einem p_H-Wert = 9,8 treten erhebliche Bikarbonatmengen auf. Dies bestätigt die schon weiter oben gemachte Beobachtung, daß Lösungen von Magnesiummonokarbonat verschiedenster Konzentration nahezu den gleichen hohen p_H-Wert

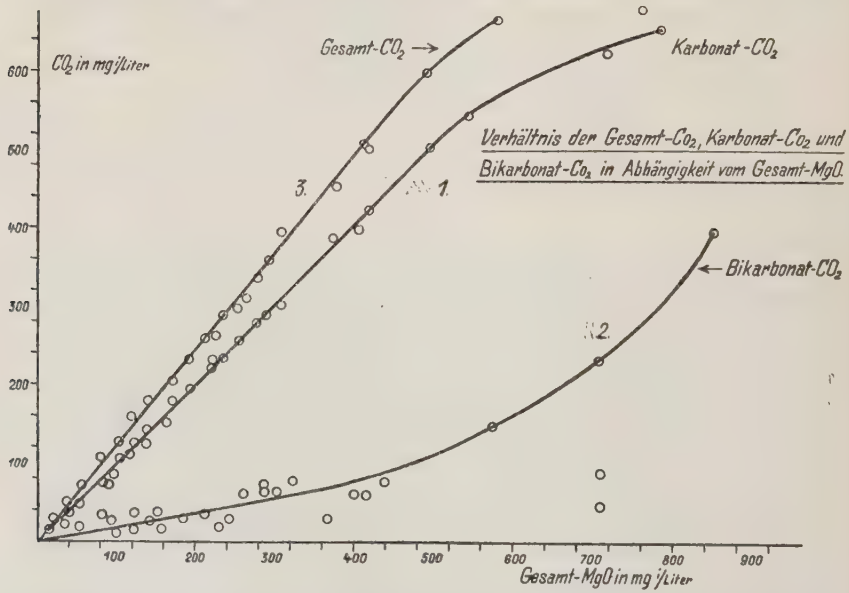


Abb. 4

aufweisen, also gut gepufferte Lösungen darstellen; bei höheren Konzentrationen streuen die Werte sehr stark, so daß es nicht möglich ist, die Punkte der Kurve eindeutig festzulegen. Dies beweist, daß bei $p_H = 9{,}8$, wo Bikarbonatkohlensäure neben Karbonatkohlensäure vorhanden ist, das Karbonat in Lösung völlig zu Gunsten des Bikarbonates verschwindet und Magnesiumbikarbonat schließlich vorherrschend ist. Da wie bereits erwähnt, Magnesiumbikarbonat außerordentlich leicht löslich ist, ist hier eine eindeutige graphische Aufzeichnung nicht möglich, da die Werte noch weit unterhalb der Grenze der Löslichkeit des Magnesium-

karbonates liegen und die Versuche, je nach der angewandten Menge von Kohlensäure und Magnesiumoxyd willkürliche Ergebnisse zeigen. Noch größer wird die Löslichkeit des Bikarbonates, wenn freie Kohlensäure zusätzlich vorhanden ist. Wir haben, wie bereits erwähnt, in der Tabelle 4 einige Versuche durchgeführt und haben die freie Kohlensäure durch Titration mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphtalein bestimmt und, wie oben angegeben, als — p bezeichnet. Berechnet man die an Magnesiumoxyd gebundene Kohlensäure als Bikarbonatkohlensäure und gleichzeitig die freie Kohlensäure, so zeigen die außerordentlich hohen Werte für Bikarbonat- und freie Kohlensäure, daß noch lange nicht die Grenze der Löslichkeit erreicht ist; es ist unbestimmt, ob bei Magnesiumbikarbonatlösungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von freier Kohlensäure ähnliche Gleichgewichtszustände vorliegen, wie sie für Kalziumbikarbonatlösungen bekannt sind. Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß die Menge des gelösten Bikarbonates in Abhängigkeit zur freien Kohlensäure steht, jedoch konnten keine eindeutigen „Endzustände' beobachtet werden. Hierzu scheinen noch größere Bikarbonatmengen notwendig zu sein, um einen Gleichgewichtszustand herbeizuführen.

III. Versuche über die Gleichgewichtszustände.

1. Gleichgewichtszustände in den Lösungen.

Um zu erkennen, ob in den bis jetzt durchgeführten Versuchen tatsächlich Endzustände vorhanden sind, haben wir jeweils die gleichen Mengen freier Kohlensäure mit wechselnden Mengen Magnesiumoxyd geschüttelt. Wir führten drei Serienversuche durch; einmal stellten wir ein Wasser mit etwa 100 mg freier Kohlensäure her und versetzten je einen Liter dieses Wassers mit 0,05 g, 0,1 g und 1 g Magnesiumoxyd. Weiter wurde einem Wasser mit etwa 500 mg freier Kohlensäure Mengen von 0,5 g, 1 g und 2 g Magnesiumoxyd zugegeben. Ferner wurde nun ein dritter Versuch mit Wasser mit etwa 1000 mg freier Kohlensäure durchgeführt, zu dem Mengen von 1 g, 2 g und 6 g Magnesiumoxyd zugegeben wurden. Die Wässer wurden nach Zugabe von Magnesiumoxyd eine Stunde geschüttelt und zum Absitzen des Niederschlages einen Tag stehen gelassen. Dann wurde der p_H-Wert der Wässer ermittelt, die Alkalität bestimmt und jeweils, wie schon erläutert, die an Magnesiumoxyd gebundenen Karbonat- und Bikarbonatmengen, bzw. die Kohlensäuremengen errechnet. Betrachtet man die in Tabelle 5 (Seite 28) zusammengestellten drei Serienversuche, so ergibt sich dasselbe Bild, wie bei den in Tabelle 2 vorliegenden Versuchen. Die p_H-Werte steigen bei

Tabelle 5.

Versuch	Verbrauch p ccm 0,1 n Lös. i/l	Verbrauch m ccm 0,1 n Lös. i/l	pH-Wert	Angew. Menge fr. CO_2 i/l	Angew. Menge MgO i/l	MgO mengen vorl. im Karbon.	MgO mengen vorl. im Bikarb.	MgO mengen vorl. als Ges. MgO	CO_2 vorl. als Karb. im MgO	CO_2 vorl. als Bik. im MgO	CO_2 vorl. als Ges. CO_2 im MgO
1.	12,0	24,0	10,08	92,4	0,05	48	24	72	52,8	52,8	105,6
2.	20,0	23,5	10,49	92,4	0,10	80	7	87	88,0	15,4	113,4
3.	18,5	21,0	10,48	92,4	0,50	74	5	79	81,4	11,0	92,4
4.	19,0	21,0	10,51	96,8	1,0	76	4	80	83,6	8,8	92,4
5.	32,0	111,0	9,60	495,0	0,5	128	158	286	140,8	374,6	515,4
6.	73,0	105,0	10,19	495,0	0,5	292	64	356	321,2	140,8	462,0
7.	70,0	87,0	10,39	495,0	2,0	280	34	314	308,0	74,8	382,8
8.	124,0	250,0	9,81	1005,7	1,0	496	252	748	545,6	554,4	1100,0
9.	158,0	224,0	10,06	1005,7	2,0	632	132	764	695,2	290,4	985,6
10.	150,0	178,0	10,32	1005,7	6,0	600	56	656	660,0	123,2	783,2

größeren Zugaben von Magnesiumoxyd an, die Magnesiumkarbonatmengen nehmen zu, die Magnesiumbikarbonatmengen ab. Die als Karbonat berechneten zugehörigen Kohlensäurewerte verhalten sich entsprechend den Karbonatwerten, die als Bikarbonat errechneten Kohlensäurewerte entsprechen den für Bikarbonat gefundenen Ergebnissen. Der Vergleich der errechneten an Magnesiumoxyd gebundenen Menge an Gesamtkohlensäure mit den bestimmten, ursprünglich vorhandenen Mengen an „freier" Kohlensäure zeigt eine gewisse Schwankung. Teilweise sind die berechneten Kohlensäurewerte größer, als die ursprünglichen Mengen freier Kohlensäure, dies trifft z. B. zu, wenn große Bikarbonatmengen vorhanden sind; teilweise stimmen die Befunde gut überein, wenn die gelösten Karbonatmengen bei weitem die Bikarbonatmengen überwiegen, und teilweise ist der errechnete Kohlensäurewert niedriger, als der ursprünglich als „freie" Kohlensäure titrierte. Auch hierdurch läßt sich beweisen, daß, wie bereits erwähnt, ein Teil der Kohlensäure im Bodenkörper verschwindet und dadurch für die Bestimmung verloren geht. Daß diese Lösungen noch nicht gesättigt sind, geht aus den Versuchen deutlich hervor. Auch die Tabelle 5 zeigt wiederum, daß der für das Löslichkeitsprodukt von Magnesiumkarbonat angegebene Wert von 120 mg i/l bei weitem überschritten wird.

Um gesättigte Lösungen zu erhalten, änderten wir die Versuchsanordnung noch weiter folgendermaßen ab: Wir stellten uns ein Wasser mit bestimmtem Gehalt an freier Kohlensäure her und sättigten es durch mehrmalige Zugaben von größeren Mengen von Magnesiumoxyd. Wir waren der Ansicht, daß bei einem durch mehrmalige Zugaben von Magnesiumoxyd gesättigten Wasser erreicht wird, daß durch Einleiten von Kohlensäure kein Magnesiumoxyd mehr in Lösung geht. Die Versuche wurden so durch-

geführt, daß nach Zugabe von Magnesiumoxyd nach dem Schütteln der Flaschen und nach dem Absitzen des Niederschlages vom Bodenkörper abgehebert und dem Filtrat eine neue Menge Magnesiumoxyd zugesetzt, außerdem noch Kohlensäure eingeleitet und wieder abfiltriert wurde. Bei jedem Arbeitsgang wurde der p_H-Wert und die Alkalität bestimmt und die gelösten Mengen Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat aus der Titration errechnet. Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse sind aus Tabelle 6 zu ersehen (Seite 30 u. 31). Betrachten wir die Ergebnisse der Tabelle 6, so zeigt sich, daß die sich auflösenden Mengen völlig unabhängig von der Menge der angewandten Kohlensäure und der Menge des Bodenkörpers sind.

2. Versuche über die Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Bei den bisherigen Versuchen hat sich gezeigt, daß ein Teil der ursprünglich angewandten Menge freier Kohlensäure an das zugesetzte Magnesiumoxyd gebunden wurde. Diese in dem Niederschlag gebundene Kohlensäuremenge ist naturgemäß abhängig von dem Verhältnis der freien Kohlensäure zu dem angewandten Magnesiumoxyd, bzw. von der Menge des zugesetzten Magnesiumoxyds und schließlich von besonderen Versuchsumständen, z. B. von der Arbeitsweise, der Temperatur usw. Wir haben somit bei unseren Versuchen mit der Abänderung der Zusammensetzung der Lösung auch die Zusammensetzung der Bodenkörper variiert, und es war daher nicht möglich, die etwa vorliegenden Gleichgewichtsverhältnisse systematisch aufzuklären. Aus diesem Grunde war eine Überprüfung der Zusammensetzung der Bodenkörper notwendig. Da es nicht möglich war, die in den Versuchsgefäßen nach dem Abhebern der Flüssigkeit zurückgebliebenen Bodenkörper wegen ihrer Veränderlichkeit an der Luft zu untersuchen und ihre Zusammensetzung festzustellen, versuchten wir experimentell Fällungen herzustellen. Es wurden Lösungen angefertigt, die eine bestimmte Karbonat- bzw. Bikarbonat-Konzentration aufwiesen und eine bestimmte Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration hatten. Zu diesen wohl definierten Lösungen wurden bestimmte Mengen Magnesiumionen in Form von konzentrierter Magnesiumsulfatlösung zugesetzt, deren Alkalität, p_H-Wert und Magnesiumgehalt vorher festgestellt wurde. Gibt man diese konzentrierte Magnesiumsulfatlösung aus einer Bürette in ein Gemisch von Soda-Bikarbonat, dessen p_H-Wert und Alkalität ebenfalls vorher bestimmt ist, so soll ein Niederschlag entstehen. Sobald eine Trübung vorhanden ist, hört man mit der Zugabe von Mag-

Tabelle 6.

Versuch	Verbrauch p ccm 0,1 n Lös. i/l	Verbrauch m ccm 0,1 n Lös. i/l	p_H-Wert	p(OH)-Wert	MgO gravimetr. best. mg i/l	Angew. Menge MgO freie CO_2 mg i/l
1.	149,0	196,00	10,21	3,79	676,0	2,0 + 1,0 in 2 L in 1 L
2.	107,8	127,45	10,31	3,69	456,2	2,0 in 2 L + 1,0 + 2 g in 1 L — 5 Min. CO_2 eingeleitet
3.	215,7	323,60	9,86	4,14	1078,0	2,5 g + 2 g in 1 L
4.	78,0	402,00	8,99	5,01	970,4	2,5 g + 2 g, 5 Min. CO_2 eingeleitet
5.	100,00	214,00	10,37	3,63	430,0	4 g in 2 L + 1 g in 1 L
6.	68,0	342,00	9,06	4,94	837,1	4 g + 1 g in 2 L, 5 Min. CO_2 eingeleitet
7.	169,0	324,00	9,86	4,14	1023,0	Vorhergehender Versuch + 1 g MgO + 5 Min. CO_2 eingeleitet
8.	120,0	168,00	10,20	3,80	593,8	5 g in 2,5 L + 1 g in 1 L
9.	140,0	164,00	10,38	3,62	593,8	5 g in 2,5 L + 1 g in 1 L + 1 g in 1 L
10.	155,0	125,00	10,45	3,59	588,0	Filtrat v. vorh. Versuch + 1 g MgO
11.	125,0	125,00	10,43	3,57	492,5	Filtrat v. vorh. Versuch + 1 g MgO
12.	128,0	284,00	9,55	4,45	851,5	5 g in 2,5 L + 1 g in 1 L 5 Min. CO_2 eingeleitet
13.	200,0	264,00	10,03	3,97	938,5	Filtrat v. vorh. Versuch + 1 g MgO + 5 Min. CO_2 eingeleitet
14.	215,0	185,00	10,25	3,75	828,4	Filtrat v. vorh. Versuch + 1 g MgO + 5 Min. CO_2 eingeleitet
15.	185,0	195,00	10,23	3,77	753,0	Filtrat v. vorh. Versuch + 1 g MgO + 5 Min. CO_2 eingeleitet

6.

Urspr. angew. freie CO_2 mg i/l	MgO-mengen vorl. im Karbonat	MgO-mengen vorl. im Bikarb.	MgO-mengen vorl. im Hydrox.	MgO vorlieg. als Ges. MgO	Kohlensäure als Karbonat im MgO	Kohlensäure als Bikarb. im MgO	Kohlensäure als Gesamt-Kohlensäure im MgO
1304,28	596,0	94,0	—	690,00	655,60	206,80	862,40
1304,28	431,2	39,3	—	470,50	477,32	86,46	560,78
1524,30	864,8	647,2	—	1510,00	949,08	1423,84	2372,92
1524,30	312,0	324,0	—	636,00	343,20	712,80	1056,00
1414,30	400,0	288,0	—	628,00	440,00	501,60	941,60
1414,30	272,0	748,0	—	1020,00	299,20	1645,60	1944,80
1414,30	784,0	256,0	—	1040,00	862,40	563,20	1425,60
1414,30	480,0	336,0	—	816,00	528,00	769,20	1297,20
1414,30	560,0	48,0	—	608,00	616,00	105,60	721,60
1414,30	620,0	250,0	—	870,00	682,00	550,00	1232,00
1414,30	500,0	—	—	500,00	550,00	—	550,00
1414,30	512,0	312,0	—	824,00	563,20	686,40	1249,60
1414,30	800,0	528,0	—	1328,00	880,00	1161,60	2041,60
1414,30	860,0	—	60	920,00	946,00	—	946,00
1414,30	740,0	390,0	—	1133,00	814,00	858,00	1672,00

Tabelle 7

Versuch	Mischung Soda-Bikarbonat p_H-Wert	Verbrauch p	Verbrauch m	10 ccm	Zusatz v. 2 Mol. $MgSO_4$ Lös.	aufgef. auf Gesamt ccm	Niederschlag	Menge
1.	9,68	5,8	8,9	10 ccm	120 ccm	500 ccm	—	—
2.	10,36	4,7	5,2	10 ccm	12 ccm	500 ccm	+	10 ccm
3.	9,83	4,5	5,3	10 ccm	180 ccm	500 ccm	—	—
4.	10,18	16,0	18,8	10 ccm	20 ccm	1000 ccm	+	10 ccm
5.	10,06	15,3	18,2	10 ccm	25 ccm	1000 ccm	+	10 ccm

Untersuch. d. darüber befind. Flüssigk. p_H-Wert	p	m	Magn. grav. als Mg	unters. Anzahl ccm	Bemerkungen
—	—	—	—	—	Grenze der Lösl. ist nicht erreicht worden
9,37	4,2	4,5	0,0490	10 ccm	—
—	—	—	—	—	Grenze der Lösl. ist nicht erreicht worden
10,05	13,2	15,1	0,0326	10 ccm	—
9,90	11,4	13,2	0,0328	10 ccm	—

Tabelle 8.

	Ausgerechnet 0,1 n Lös. mg i/l p vorher	p nachher	p Verlust	m vorh.	m nachher	m Verl. in 10 ccm	Mg Gehalt Verlust	Mg	In dem Niederschlag enthalten p	m	Mg mg i/l	Mg als Mg mg i/l
2.	470	420	50	520	450	70	0,5818	0,535	5	7	93,6	156,0
4.	1600	1320	280	1880	1510	370	0,2883	0,6813	28	37	681,3	1135,5
5.	1530	1140	390	1820	1320	500	0,2848	0,9272	39	50	927,2	1545,3

Versuch 2:

$\frac{156}{40} = 3{,}9 \times 10^{-3}$ also $3{,}9 \times 10^{-3}$ Mol MgO

p 5×10^{-3} „ Karbonat-Kohlensäure

m—p 2×10^{-3} „ Bikarbonatkohlensäure

Versuch 4:

$\frac{1135{,}5}{40} = 28{,}39$ also $28{,}39 \times 10^{-3}$ Mol MgO

p 28×10^{-3} „ Karbonat-Kohlensäure

m—p 9×10^{-3} „ Bikarbonatkohlensäure

Tabelle 8 Fortsetzung.

Versuch 5:

$\frac{1545}{40} = 38{,}63$ also $38{,}63 \times 10^{-3}$ Mol MgO

p 39×10^{-3} Karbonat-Kohlensäure

m—p 11×10^{-3} Bikarbonatkohlensäure

nesiumsulfat auf, liest die verbrauchte Anzahl ccm Magnesiumsulfatlösung ab und füllt mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf (500 ccm, 1 Liter). Man läßt dann den Niederschlag absitzen und untersucht die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit, deren p_H-Wert, Alkalität und Magnesiumgehalt ermittelt wird. Wir sind der Ansicht, daß die Differenz aus den Werten der ursprünglichen Lösung und den nach dem Ausfallen des Niederschlages ermittelten Werten ungefähr einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Bodenkörpers gibt. Die Ergebnisse der zu diesem Zweck durchgeführten Versuche sind in Tabelle 7 (Seite 32) zusammengestellt.

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, ist bei Versuch 1 und 3 kein Niederschlag ausgefallen; daraus ist zu schließen, daß bei einem p_H-Wert von etwa 9,8 sehr große Magnesiumsulfatmengen in Lösung notwendig sind, um die Grenze der Löslichkeit zu erreichen, andererseits sagt diese Beobachtung für die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat aus, daß schon bei relativ hohen p_H-Werten große Mengen Magnesiumkarbonat löslich sind. Im 2., 3. und 5. Versuch der Tabelle 7 wurde bei Zusatz von geringen Mengen konzentrierter Magnesiumsulfatlösung ein kristallinischer Niederschlag erhalten, der erst allmählich ausfiel, und es dauerte längere Zeit bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte. Es konnte daher die Flüssigkeit über dem Niederschlag erst nach 3 bis 4 Tagen untersucht werden. Die aus den Versuchen sich ergebenden Berechnungen für die Zusammensetzung der erhaltenen Bodenkörper sind in Tabelle (Seite 35) ausgeführt.

Die Bodenkörper der 3 Versuche hätten demnach folgende zahlenmäßige Zusammensetzung, ausgedrückt in Mol:

Aus der Zusammensetzung der Bodenkörper kann man den Schluß ziehen, daß in dem Niederschlag neben Karbonat Bikarbonat enthalten ist. Es scheint also bei Magnesium im Gegensatz zu Kalzium ein festes Bikarbonat zu existieren; nach dem periodischen System zeigen die Magnesiumkarbonate eine gewisse Ähnlichkeit mit den Alkalikarbonaten, was nach ihrer Stellung im periodischen System durchaus verständlich ist, und was wieder durch diese Versuche sich zu bestätigen scheint.

Eine ähnliche Beobachtung erwähnt E. Naumann in seiner Abhandlung über „Erfahrungen über Entsäuerung von Leitungswasser“[26]). Bei der Untersuchung der Zusammensetzung von Magno-Filtermassen vor und nach der Entsäuerung fand er, daß die Filtermassen nach der Entsäuerung mehr Kohlensäure enthielten, als sie bei Anwesenheit von Kalzium- und Magnesiummonokarbonat allein hätten enthalten dürfen. Durch die vorliegenden Beobachtungen scheint der damals nicht deutbare Untersuchungsbefund eine gewisse Erklärung zu erfahren.

IV. Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit von Kalziumkarbonat und Kalziumbikarbonat, Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat.

Betrachtet man nun die undurchsichtigen Gleichgewichtsverhältnisse von Magnesiumkarbonat- und Magnesiumbikarbonatlösungen und versucht diese mit den Gleichgewichtsverhältnissen von Lösungen von Kalziumbikarbonat, wie sie J. Tillmans aufgestellt hat, in Deckung zu bringen, so ergibt sich folgendes Bild:

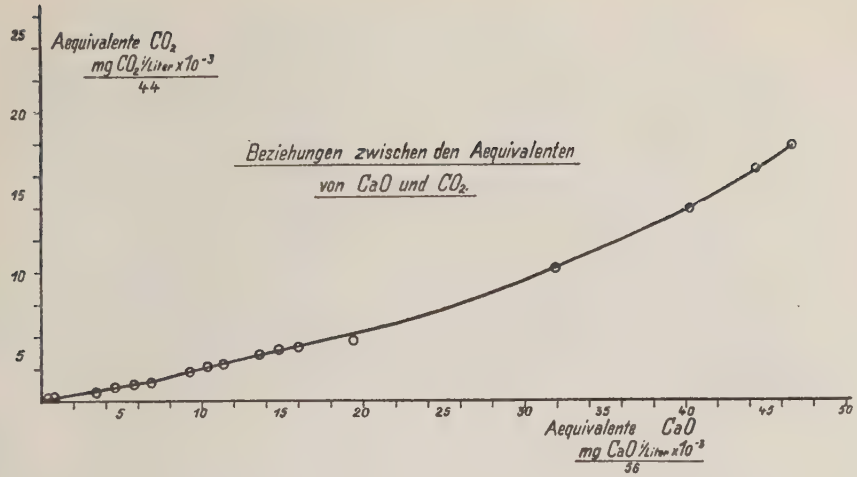
Das Tillmans'sche Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht stellt die Abhängigkeit der gelösten Mengen Kalziumbikarbonat von der zugehörigen freien Kohlensäure dar. Wir haben aus diesen Werten der Tillmans'schen Gleichgewichtskurve das gelöste Kalziumkarbonat und die Menge der gesamten Kohlensäure in Äquivalenten ausgerechnet. Die Gesamtkohlensäure setzt sich zusammen aus der zugehörigen freien Kohlensäure und der Bikarbonatkohlensäure. Bei der graphischen Darstellung der Gesamtkohlensäure und des Kalziums in Äquivalenten erhält man eine gekrümmte Linie, wenn man auf der Ordinate die Äquivalente der Gesamtkohlensäure, auf der Abszisse die Kalziumäquivalente aufträgt. (Abb. 5).

Wir haben nun aus unseren Versuchen der Tabelle 2 in gleicher Weise die Äquivalente der Gesamtkohlensäure und der gelösten Magnesiummengen ermittelt; die graphische Aufzeichnung dieser Werte in das Kalzium-Kohlensäure-Diagramm ergibt ebenfalls eine ähnliche Linie wie die der Kalziumäquivalente, welche jedoch wesentlich steiler verläuft (Abb. 6). In Tabelle 9 und 9a sind die Berechnungen der Kalzium- bzw. Magnesiummengen in Äquivalenten durchgeführt.

---

[26]) Gas- und Wasserfach, *79*, 165 (1936).

b. 5


Aequivalente CO_2
$\frac{mg\ CO_2\ i/Liter \times 10^{-3}}{44}$
Beziehungen zwischen den Aequivalenten
von CaO und CO_2.
Aequivalente CaO
$\frac{mg\ CaO\ i/Liter \times 10^{-3}}{36}$

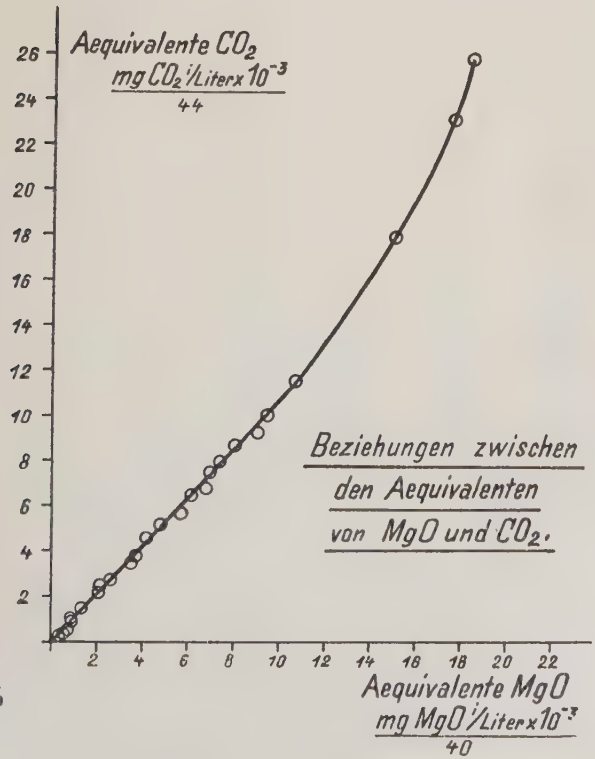

Aequivalente CO_2
$\frac{mg\ CO_2\ i/Liter \times 10^{-3}}{44}$
Beziehungen zwischen
den Aequivalenten
von MgO und CO_2.
Aequivalente MgO
$\frac{mg\ MgO\ i/Liter \times 10^{-3}}{40}$

Abb. 6

Aus dem Vergleich der beiden Kurvenbilder ergibt sich, daß mit Hilfe von Magnesiumkarbonat relativ größere Mengen Kohlensäure gebunden werden können, als mit der gleichen äquivalenten Menge Kalzium. Daraus geht hervor, daß vermutlich auch das Magnesiumkarbonat eine größere Aktivität aufweist als das Kalziumkarbonat, was auch durch Beobachtungen in der Praxis weitgehend bestätigt wird. Es findet also die Feststellung, daß das Magnesiumkarbonat leichter und schneller entsäuert als das Kalziumkarbonat eine Bestätigung, wenn auch beachtet werden muß, daß die Geschwindigkeit der Magnesiumkarbonat- und Kalziumkarbonatlöslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser auch von anderen Faktoren, z. B. der schon vorhandenen Härte, abhängig ist.

Tabelle 9.

	geb. CO_2	Bik. CO_2	zugeh. CO_2	Ges. CO_2	Ges. CO_2 ausgedrückt d. Äquivalente	mg CaO i/l	mg CaO $\frac{i/l \times 10^{-3}}{56}$ Äquivalente Ca.
1.	5	10	0	10,00	0,23	6,4	0,11
2.	15	30	0,25	30,25	0,69	19,1	3,40
3.	20	40	0,50	40,50	0,92	25,5	4,55
4.	25	50	0,75	50,75	1,15	31,8	5,68
5.	30	60	1,00	61,00	1,38	38,2	6,82
6.	40	80	1,75	81,75	1,85	50,9	9,10
7.	45	90	2,40	92,40	2,10	57,3	10,20
8.	50	100	3,00	103,00	2,30	63,7	11,40
9.	60	120	4,80	124,80	2,80	76,4	13,60
10.	65	130	6,00	136,00	3,10	82,8	14,80
11.	70	140	7,50	147,50	3,35	89,1	15,90
12.	85	160	14,10	174,10	3,95	108,2	19,30
13.	140	280	76,40	356,40	8,10	178,2	31,80
14.	180	360	154,50	514,50	11,7	229,1	40,90
15.	195	390	188,00	578,00	13,1	248,2	44,30
16.	200	400	199,50	599,00	13,6	254,5	46,50

Vergl. Tillmans „Die Untersuchung von Wasser und Abwasser". Verlag W. Knapp, Halle, 77 (1932)

Tabelle 9a.

	CO_2 als Ges. an d. MgOmengen (siehe Tab. 2 m)	CO_2 mg MgO i/l (siehe Tabelle 2 a)	Äquiv. mg CO_2 i/l Ges. CO_2 Äquiv. (siehe Tabelle 2 p)	mg MgO i/l $\times 10^{-3}$ / 40 MgO Äquivalente
1.	13,2	15,5	0,3	0,39
2.	17,6	16,9	0,4	0,42
3.	25,8	24,2	0,6	0,60
4.	39,6	29,3	0,9	0,70
5.	43,1	32,8	1,0	0,80
6.	44,0	32,2	1,0	0,83
7.	66,0	56,6	1,5	1,41
8.	105,4	84,0	2,4	2,10
9.	112,2	85,4	2,5	2,13
10.	122,9	101,7	2,8	2,54
11.	149,6	130,5	3,4	3,26
12.	165,0	134,5	3,8	3,36
13.	206,8	168,0	4,7	4,20
14.	228,8	190,6	5,2	4,76
15.	250,8	221,0	5,7	5,50
16.	295,7	247,7	6,7	6,20
17.	305,8	263,6	6,9	6,60
18.	338,8	283,0	7,7	7,00
19.	382,8	219,6	8,7	7,80
20.	405,0	360,6	9,1	9,01
21.	443,5	378,0	10,1	9,45
22.	501,6	419,6	11,4	10,50
23.	664,4	583,7	15,1	14,59
24.	785,4	614,1	17,85	15,35
25.	809,6	673,0	18,4	16,82
26.	1020,8	699,6	23,2	17,49
27.	1135,2	735,0	25,8	18,37

V. Korrosionsversuche mit Eisendrähten in Magnesiumkarbonat- und Magnesiumbikarbonatlösungen.

1. Korrosionsversuche in künstlich zusammengesetzten Magnesiumlösungen.

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurehaltigem Wasser wurde untersucht, in wie weit diese Lösungen gegen Eisen aggressiv sind, bzw. in der Lage sind, entsprechend den Beobachtungen beim Kalzium nach J. Tillmans eine Schutzschicht (Kalkrostschutzschicht) zu bilden. Wir stellten uns zunächst Lösungen nach dem bereits auf Seite 12 dieses Drucks beschriebenen Verfahren her, ermittelten den p_H-Wert, die Alkalität und den Sauerstoffgehalt und beobachteten, welche Veränderungen an einem in diesen Lösungen eingelegten Eisendraht eintraten. Wir verwandten zuerst ein sehr reines

Tabelle

Versuchsanordnung	p_H-Wert	Verbr. p ccm i/l	Verbr. m ccm i/l	MgO als Karbon.	MgO als Bikarb.
1 g MgO in Wasser geschüttelt, 55 Min. CO_2 eingeleitet. Zugegeben 2 g MgO	8,82	166	516	644	700
2 g MgO in Wasser geschüttelt, 25 Min. CO_2 eingeleitet. Zugegeben 2 g MgO	9,58	162	234	648	144
1 g MgO in Wasser geschüttelt, 10 Min. CO_2 eingeleitet. Zugegeben 1 g MgO	9,09	158	228	632	140
1 g MgO in Wasser geschüttelt, 2 Min. CO_2 eingeleitet.	9,34	88	96	352	18

Eisenmaterial Klavierdraht „Merck", der den Vorzug einer polierten Oberfläche hat und überall gleich dick ist. Dieser Draht wurde auf einem Glasstab in Form einer Spirale aufgewickelt, nachdem er vorher sorgfältig in einem Alkohol-Äther-Gemisch entfettet war. Die Drähte wurden in Mineralwasserflaschen mit Patentverschluß eingehängt und 12 Wochen beobachtet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 10 zusammengestellt (Seite 38 und 39).

Aus den Versuchen kann man erkennen, daß die Lösungen sehr übersättigt sind; dies beweisen die großen Mengen an Magnesiumoxyd, die zugegeben wurden. Es zeigt sich, daß bei großen Mengen an Magnesiumsalzen selbst bei Gegenwart von Sauerstoff weder Eisen in Lösung geht, noch Korrosionen eintreten. Es scheiden sich aber kristallinische Magnesiumverbindungen nicht nur an den Wandungen der Mineralwasserflaschen sondern auch auf dem Eisendraht ab. Zunächst stellten wir bei den Versuchen die Veränderung fest, die der p_H-Wert des Wassers vor und nach dem Ausfallen von Magnesiumsalzen aufwies.

Tabelle 11.

	p_H-Wert vorher	p_H-Wert nachher
Versuch 1	8,82	8,73
Versuch 2	9,58	9,14
Versuch 3	9,086	9,24 (Flasche halbleer)
Versuch 4	9,34	9,54 (Flasche war halbleer)

10.

MgO als Ges. MgO	CO_2 als Karbon.	CO_2 als Bikarb.	Ges. CO_2 an MgO	Fe mg i/l	Bemerkungen:
1364	730,4	1540,0	2270,4	—	Lösung übersättigt, nach 2 Tagen kristall. Niederschlag an Boden und Wandung der Flasche.
792	712,8	316,8	1029,2	—	Kristall. Niederschl. an Wandung und Boden des Gefäßes und auf dem Draht.
772	695,2	308,0	1003,2	—	Wie vorheriger Versuch. Flasche halbleer.
369,6	387,2	387,2	425,9	—	Gallertartige Masse am Boden des Gefäßes. Kein Niederschlag auf dem Draht.

Bei Versuch 1 und 2 ist eine Abnahme des p_H-Wertes, bei Versuch 3 und 4 eine Zunahme des p_H-Wertes festzustellen; die Zunahme ist dadurch erklärlich, daß die Flaschen nicht ganz gefüllt waren und daher die Kohlensäure entweichen konnte, was eine Erhöhung des p_H-Wertes zur Folge hat. Trotz des hohen Sauerstoffgehaltes, den wir durch unzureichende Füllung der Flaschen erreicht haben, war in keinem Falle eine Rostung des Eisendrahtes festzustellen.

Da uns der polierte Eisendraht wegen seiner glatten Oberfläche nicht geeignet schien, eine Schutzschicht zu erzeugen, verwandten wir zu weiteren Versuchen gewöhnlichen Eisendraht, der blank poliert und entfettet wurde. Die Versuchsanordnung war folgende:

Mehrere 250 ccm Flaschen wurden mit der zu prüfenden Lösung bis zum Halse gefüllt und mit einem paraffinierten Korkstoffen verschlossen, an den der Prüfdraht so angebracht war, daß er in das Wasser tauchte. Der obere Teil des Drahtes, der der Luft ausgesetzt war, wurde mit einer Paraffinschicht versehen. Der Kork wurde, um Luftblasenbildung möglichst zu vermeiden, mit einer Glaskapillare versehen, die nach dem Aufsetzen des Korkes zugeschmolzen wurde. Es wurden etwa 5 bis 6 verschlossene Flaschen mit ein und derselben Untersuchungsflüssigkeit gefüllt und der Draht alle 2 Tage unter denselben Bedingungen in eine frische Lösung getaucht. Bei den zu untersuchenden Lösungen, die eisenfrei waren, wurde vorher der p_H-Wert, die Alkalität und

Tabelle 12.

p_H-Wert	Verbrauch p ccm 0,1 n Lös. i/l	Verbrauch m ccm 0,1 n Lös. i/l	MgO als Karbonat	MgO als Bikarbonat	MgO als Ges. MgO
10,22	73,8	98,8	295	50	345
8,43	74,0	480,0	295	960	1256
7,55	1,5	35,4	6	68	74
7,7	0	8,0	0	16	16
8,24	0	8,0	0	16	16
8,0	2	52,0	8	100	108

der Sauerstoffgehalt bestimmt. Die spätere Untersuchung auf Eisen führten wir folgendermaßen nach der Methode von J. Tillmans[27]) durch:

100 ccm der Lösung wurden in einem langen Glaszylinder mit 5 ccm eisenfreier Salzsäure versetzt, etwa 10 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, gemischt und der Mischung 10 ccm 10-prozentige Rhodankaliumlösung zugegeben. Die auftretende Rosa- bis Rotfärbung wurde mit Kolorimeterfäßchen verglichen. die eine Mischung von Platinchlorid und Kobaltchlorür enthielten, die in Abstufungen von 0,1 mg bis 0,5 mg den Eisenrhodanidfärbungen entsprechen.

Bei allen Versuchen wurde der Gesamt- und der Ferrieisengehalt bestimmt und errechnet, indem die zu untersuchenden Lösungen mit und ohne vorhergegangene Oxydation (durch Wasserstoffsuperoxyd) kolorimetriert wurden; die Differenz der errechneten Werte für Gesamt- und Ferrieisen ergibt den Ferroeisengehalt. Die Zahlentafel 12 (Seite 40) zeigt die Zusammensetzung der für die Eisenversuche verwandten Lösungen.

Bei Versuch 3 der Tabelle 12 haben wir außerdem noch die Eisengehalte in den einzelnen ausgewechselten Flaschen überprüft, worin sich der Eisendraht jeweils 2 Tage befand. Außerdem wurde der Verlauf der Korrosion beobachtet. Der blanke in die Untersuchungsflüssigkeit tauchende Eisendraht, zeigte schon nach 2 Stunden grünliche Färbung und in der Flüssigkeit selbst trat Schlierenbildung auf. Nach 4 Stunden war schon deutliche Korrosion zu erkennen. Der in lockeren Flocken am Drahte haftende

[27]) J. Tillmans. Unters. v. Wasser u. Abwasser. Verl. Knapp, Halle a. d. S. 109 (1932)

12.

CO_2 als Karbonat	CO_2 als Bikarbonat	Ges. CO_2 an MgO	O nach Winkler	Beobachtungen:
324,5	110,0	434,5	7,03	keine Rostung
325,6	1056,0	1381,6	6,44	keine Rostung
6,6	74,5	81,1	8,05	starke Rostung beobachtet
0	38,7	38,7	—	starke Rostung d. Drahtes
0	38,7	38,7	1,95	starke Rostung d. Drahtes
8,8	220,0	228,8	5,71	starke Rostung d. Drahtes

Rost fiel auf den Boden des Untersuchungsgefäßes. Am 2. Tag war der Draht vollständig mit einem lockeren Rostpelz behaftet, der beim Umstecken des Drahtes in die nächste Flasche fast völlig vom Drahte abgerissen und im Wasser suspendiert wurde, sodaß der stark korrodierte Draht zum Vorschein kam. Die Temperatur während der Versuchsdauer war 22° C. Da uns die Gesamtrostmenge in den Versuchsflaschen interessierte, wurde der Rost durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und das vorhandene Eisen kolorimetrisch nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13.

Flasche 1: 0,75 mg i/l auf 250 ccm Gesamt- und Ferrieisen
„ 2: 0,50 mg i/l auf 250 ccm „ „ „
„ 3: 0,38 mg i/l auf 250 ccm „ „ „
„ 4: 0,50 mg i/l auf 250 ccm „ „ „
„ 5: 0,50 mg i/l auf 250 ccm „ „ „

Parallelversuch:

Flasche 1: 0,50 mg i/l auf 250 ccm Gesamt- und Ferrieisen
„ 2: 0,63 mg i/l auf 250 ccm „ „ „
„ 3: 0,37 mg i/l auf 250 ccm „ „ „
„ 4: 0,50 mg i/l auf 250 ccm „ „ „
„ 5: 0,37 mg i/l auf 250 ccm „ „ „

Die Eisengehalte zeigen, daß die Korrosion im Laufe des Versuches nicht eindeutig abnimmt. Die Rostung verläuft bei beiden Versuchen ziemlich gleichmäßig; Ferroeisen konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den übrigen Versuchen der Tabelle 12 (Seite 40) läßt sich folgendes sagen:

Die ersten beiden Versuche lassen wiederum stark übersättigte Lösungen erkennen: Rostung konnte in diesen beiden Fällen nicht beobachtet werden. Dagegen wurde ein weißer Niederschlag in den Flaschen und auf dem Draht festgestellt. Die Kristallstruktur der Niederschläge beider Flaschen war verschieden. Während die eine Flasche (Versuch 2) lange Nadeln aufwies, enthielt die andere kleinkristalline Abscheidungen.

Beide Niederschläge haften fest am Draht. Eine Korrosion der Drähte ist nach 8 Monaten nicht eingetreten. Auch der p_H-Wert hat sich kaum geändert. Das Nichtrosten der Eisendrähte ist zwar nicht auf eine Schutzschichtbildung zurückzuführen, aber auf eine Ausscheidung der stark gesättigten Magnesiumkarbonat- und Magnesiumbikarbonatlöungen. Man kann sagen, daß magnesiumhaltige Lösungen, die in der Hauptsache Magnesiumkarbonat und Magnesiumbikarbonat gelöst enthalten und starke Pufferwirkung haben, auch die Korrosion verhindern. Die folgenden Versuche 3, 4, 5 und 6) mit Salzlösungen, die den natürlichen Wässern entsprechen zeigen starke Aggressivität gegen Eisen. Selbst ganz geringe Mengen Sauerstoff haben starke Rostung des Eisendrahtes zur Folge. Wenn also die magnesiumhaltigen Lösungen nicht „magnesiumgesättigt sind", so treten ohne weiteres Korrosionen ein. Vergleichsweise haben wir Versuche mit Natronlauge angesetzt, bei welchen der p_H-Wert und der Sauerstoffgehalt der gleiche waren, wie bei den Versuchen mit Magnsiumkarbonat. Es zeigt sich, daß die Verhinderung der Korrosion bei den Magnesiumversuchen nicht in Beziehung zu dem p_H-Wert steht, sondern auf die Ausscheidung des Magnesiumkarbonates aus den gesättigten Lösungen zurückzuführen ist. Die Eisendrähte rosteten in Natronlauge bei gleichem p_H-Wert ungehindert weiter.

Solche hohen Magnesiumkonzentrationen, die nach unseren Versuchen „rostverhindernd" wirken, sind in der Praxis nicht anzutreffen. Wir haben daher natürliche Wässer verwendet, welche durch das Magno-Verfahren entsäuert wurden. Solche „magnoentsäuerten" Wässer sollen nach praktischen Erfahrungen Schutzschichten bilden. Es war daher zu prüfen, ob „magnoentsäuerte" Wässer hierzu in der Lage sind.

2. Korrosionsversuche in unentsäuertem und mit Magno entsäuertem Leitungswasser.

Wir haben im Anschluß an unsere bisherigen Versuche noch Korrosionsversuche mit natürlichen Wässern durchgeführt. Es wurde einerseits ein weiches aggressives Wasser mit einem nie-

drigen p_H-Wert und andererseits das von dem Filterwerk H bezogene, mit Magnomasse entsäuerte, im Gleichgewicht stehende Wasser verwendet. Die Zusammensetzung der beiden Wässer ist in nachstehender Tabelle angegeben.

Tabelle 14.

	p_H-Wert	freie CO_2 mg i/l	geb. CO_2 mg i/l	Härte	CaO mg i/l	MgO mg i/l	O mg i/l
Rohwasser	6,57	13,2	12,94	1,68°	41,45	39,10	7,92
entsäuert. Wasser	9,36	—	17,16	2,18°	44,52	88,35	9,65

Aus der Tabelle geht hervor, daß der anfangs niedrige p_H-Wert des Rohwassers im entsäuerten Wasser erwartungsgemäß erheblich ansteigt; ferner ergibt sich, daß die im Rohwasser vorhandene freie Kohlensäure im entsäuerten Wasser vollständig abgebunden ist und daß ferner die Anfangshärte von 1,68° auf 2,18° gestiegen ist. An dieser Härtezunahme hat das Kalzium nur geringen Anteil, sondern vorwiegend das Magnesium. Der Sauerstoffgehalt kann durch eine Verdüsung des Wassers noch gesteigert werden. Die Korrosionsversuche nahmen nun folgenden Verlauf:

1. Rohwasser.

   Am 2. Tage war der blanke Eisendraht heftig korrodiert und mit Rost besetzt; beim Umwechseln wurden Rostteilchen abgerissen. Am 4. Tage zeigte sich ein gleichmäßiger Rostpelz auf dem Draht, der beim Umwechseln wiederum abfiel. Nach 8 Tagen hatte der Rost eine dichte feste Hülle um den Draht gebildet; später war äußerlich eine Rostzunahme nicht mehr zu erkennen. Ließ man das Untersuchungswasser etwa 2 Monate stehen, so zeigte sich am Draht selbst kaum eine Veränderung, dagegen war am Boden des Gefäßes ein starker Rostbelag zu sehen. Die Untersuchungsflüssigkeit hatte eine bräunliche trübe Farbe, ein Beweis, daß weiterhin starke Korrosion eingetreten war.

2. Entsäuertes Wasser.

   Auch hier war am 2. Tage der anfänglich blanke Eisendraht stark korrodiert, er zeigte allerdings nach 4 Tagen einen gleichmäßigen hellbraunen Ansatz, der sich in den nächsten Tagen verstärkte. Beim Umstecken des Eisendrahtes fiel gleichfalls Rost zu Boden; die Flüssigkeit hatte ganz schwache Trübung und war bräunlich gefärbt. Wir setzten die Drahtversuche längere Zeit fort, indem wir den Draht immer wieder in neue Untersuchungsflüssigkeit brachten.

Die Eisengehalte in den einzelnen Versuchsflaschen des Roh- und entsäuerten Wassers wurden jeweils bestimmt, wobei festgestellt wurde, daß die Eisenauflösung bei dem mit „Magno" behandelten Wasser geringer ist und auch allmählich noch abnimmt, wie folgende Untersuchungsergebnisse zeigen:

Rohwasser.		Magnowasser.	
Gesamt Eisen	Ferri Eisen	Gesamt Eisen	Ferri Eisen
0,33 mg	0,33 mg	0,48 mg	0,48 mg
0,29 mg	0,29 mg	0,42 mg	0,42 mg
0,65 mg	0,65 mg	0,44 mg	0,44 mg
0,74 mg	0,74 mg	0,44 mg	0,44 mg
0,89 mg	0,89 mg	0,30 mg	0,30 mg
0,90 mg	0,90 mg	0,41 mg	0,41 mg

Die Bestimmung ist jedoch insofern schwierig durchzuführen, da, wie erwähnt, die Rostteilchen leicht abfallen, was zu Ungenauigkeiten Anlaß geben kann. Ein genauer Vergleich der Ergebnisse war deshalb nicht möglich, da auch der Sauerstoffgehalt im entsäuerten Wasser durch die vorgenommene Lüftung höher ist, als im nicht entsäuerten Wasser, wodurch die Lokalkorrosionen einen größeren Umfang einnehmen und dadurch die Schutzschichtbildung verzögern. Das Aussehen der beiden Niederschläge auf der Drahtoberfläche war jedoch außerordentlich unterschiedlich. Während in dem unentsäuerten Wasser die Rostablagerungen locker, dunkelbraun und flockig waren und bei der Untersuchung kein Kalzium und Magnesium nachzuweisen war, war der Niederschlag auf dem Draht im entsäuerten Wasser, abgesehen von den bereits erwähnten Lokalkorrosionen dichter gelblich und haftete nicht so locker am Draht. Außerdem enthielt der Niederschlag im Gegensatz zu dem in dem Rohwasser gebildeten Niederschlag immerhin ansehnliche Mengen Kalziumkarbonat (2,35%) und Magnesiumhydrat (1,04%) im getrockneten Belag.

Diese Befunde weisen daraufhin, daß die Schutzschichtbildung sehr wahrscheinlich begonnen hat und daß außerdem Magnesiumionen, wenn auch in geringer Menge, in die Schutzschicht eingegangen sind. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den an anderer Stelle beobachteten Tatsachen[28]), daß die Magno-Entsäuerung bei weichen Wässern eine magnesiumhaltige Schutzschicht erzeugen kann. Bei diesen Versuchen war die Lokalkorrosion durch den hohen Sauerstoffgehalt noch sehr stark. Es wird sich empfehlen, die Sauerstoffanreicherung durch die Be-

[28]) Gutachten des Prof. Dr. Haupt, Bautzen, über das Wasserwerk Klotzsche vom 16. 3. 38.

lüftung in dem Wasserwerk zu vermindern, damit der Sauerstoff-lochfraß schneller gehemmt und die Schutzschichtbildung beschleunigt wird.

3. Korrosionsversuche mit vorbehandelten Eisendrähten.

Im vorigen Jahr wurden durch die Magno-Werke in Duisburg und durch die Buna-Werke in Schkopau Versuche durchgeführt, die Angriffslust eines stark aggressiven Wassers dadurch zu beheben, daß einesteils das betreffende Wasser durch das Magno-Verfahren entsäuert wurde, andererseits die Eisenoberfläche nach dem sogenannten „Attramentverfahren" mit sauren Phosphaten geschützt wurde. Während durch die „Attramentierung" allein nicht der Angriff des aggressiven Wassers verhindert werden konnte und auch die Magno-Entsäuerung allein die Angriffslust auf das Eisen nicht vollständig beheben konnte, erwies sich eine Kombination der beiden Verfahren als äußerst günstig. Das durch die Magno-Masse entsäuerte Wasser bildete in kurzer Zeit auf „attramentierten Eisenoberflächen" eine sicher wirkende Schutzschicht. Wir haben diese Versuche mit dem Leitungswasser H wiederholt und konnten dabei feststellen daß entgegen den vorher erwähnten Versuchen die Schutzschichtbildung durch die Phosphatvorbehandlung wesentlich beschleunigt wird, und daß die Lokalkorrosion trotz des hohen Sauerstoffgehaltes sich wesentlich vermindern ließ. Die Überprüfung der gelösten Eisenmengen geben darüber Aufschluß:

Rohwasser		Leitungswasser	
0,55 mg	Ferri- und Gesamteisen	Spuren	Ferri- und Gesamteisen
0,37 mg	„ „ „	„	„ „ „
0,19 mg	„ „ „	0,10 mg	„ „ „
0,20 mg	„ „ „	0,16 mg	„ „ „
0,44 mg	„ „ „	0,22 mg	„ „ „
1,22 mg	„ „ „	0,20 mg	„ „ „

Die ursprüngliche Zusammensetzung der beiden zur Untersuchung verwandten Wässer war folgende:

Tabelle 15.

Rohwasser	p_H-Wert	freie CO_2 mg i/l	geb. CO_2 mg i/l	Härte	CaO mg i/l	MgO mg i/l	Sauerstoff mg i/l
Rohwasser	6,53	13,2	11	1,40°	—	—	13,1
Leitungswasser	8,94	—	42,2	3,08°	—	—	10,3

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Eisenmenge im Rohwasser zu einem wesentlich höheren Betrag angestiegen ist als die Werte im „entsäuerten" Wasser, was wiederum den Schluß zuläßt, daß im „entsäuerten" Wasser wiederum Vorgänge eingesetzt haben, die das Eisen in gewisser Hinsicht vor Rostangriff schützen; man kann hier möglicherweise eine Schutzschichtbildung annehmen. Wir haben die beiden in Frage kommenden Versuche nach 14 Monaten photographisch festgehalten und es läßt sich zeigen, daß die Rostung im Rohwasser eine wesentlich größere war, als im „entsäuerten" Wasser.

C. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurefreiem Wasser wurde zu 8,8 mg im Liter bei 22° C gefunden; der p_H-Wert der gesättigten Magnesiumoxydlösung betrug $p_H = 10{,}88$.

2. Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in kohlensäurehaltigem Wasser war so groß, daß sie nicht bis zum Gleichgewicht verfolgt wurde. Die Löslichkeitsversuche lassen erkennen, daß Magnesiumkarbonat verhältnismäßig gut löslich ist, und zwar wurde nach unseren Versuchen etwa eine Löslichkeit von 97 mg Magnesiumkarbonat im Liter festgestellt, wobei zu bemerken ist, daß dieser Wert noch nicht die höchstmögliche Löslichkeit des Magnesiumkarbonats ausdrückt; die aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumkarbonates berechnete Löslichkeit betrug 120 mg im Liter. Trotz dieses verhältnismäßig niedrigen Wertes war aber ein Sättigungszustand des Magnesiumkarbonates nicht zu erreichen. Es läßt sich auf Grund der Versuche weiterhin aussagen, daß die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates erheblich abhängig ist von der Konzentration der Kohlensäure.

Die graphischen Darstellungen Abb. 2 (Seite 23) und Abb. 3 (Seite 24) lassen erkennen, daß eine Magnesiumkarbonatlösung eine gute Pufferlösung darstellt.

Magnesiumbikarbonat ist, wie bekannt, sehr gut löslich. Auch hier wurde wegen der großen Löslichkeit des Magnesiumbikarbonates ein Gleichgewichtszustand nicht erreicht, da sehr große Mengen Kohlensäure unter Bildung von Magnesiumbikarbonat aufgenommen werden können, ohne daß Ausscheidung von Magnesiumkarbonat erfolgt.

3. Was die Zusammensetzung der Bodenkörper bei unseren Löslichkeitsversuchen betrifft, so stellten wir fest, daß die Zusammensetzung jeweils abhängig ist von der zum Löslichkeitsversuch

angewandten Menge an Magnesiumoxyd und von der Menge der freien Kohlensäure. Anscheinend besteht der Bodenkörper aus einem basischen Karbonat, das außerdem noch Bikarbonat enthalten kann. Es ist wahrscheinlich, daß Magnesium im Gegensatz zu Kalzium ein festes Bikarbonat bildet.

Ein Vergleich der Löslichkeit von Kalziumkarbonat, Kalziumbikarbonat und Magnesiumkarbonat bzw. Magnesiumbikarbonat läßt erkennen, daß von Magnesiumkarbonat viel größere Mengen Kohlensäure gebunden werden können, als von Kalziumkarbonat

5. Die Korrosionsversuche mit Eisendrähten und „künstlichen" Lösungen zeigen, daß magnesiumhaltige Lösungen bei relativ hohen p_H-Werten das Eisen trotz des hohen Sauerstoffgehaltes nicht angreifen, was darauf zurückzuführen ist, daß die Drähte durch kristallinische Ausscheidungen — möglicherweise von Magnesiumkarbonat oder Magnesiumbikarbonat oder einem Gemisch von basischen Karbonaten — geschützt werden.

Bei niedrigen p_H-Werten ($p_H = 7{,}8$) tritt starke Korrosion ein. Versuche mit natürlichen Wässern lassen erkennen, daß mit Magnomasse entsäuerte Wässer unter besonderen Umständen zur Schutzschichtbildung neigen und daß auch Magnesium, allerdings in recht geringer Menge, zur Schutzschichtbildung beiträgt. Eine Vorbehandlung der Eisendrähte mit Phosphat beschleunigt die Schutzschichtbildung und hemmt die Korrosion.

Bezüglich der Auswertung der Versuchsergebnisse für die Entsäuerung von Wasser in der Praxis kann ausgesagt werden, daß bei weichen Wässern mit einer Härte von 3—4° durch Entsäuerungen mit Magnesiumoxyd eine erhebliche Verschiebung des Kalk-Magnesiumverhältnisses eintritt und zwar zu Gunsten des Magnesiums. Unter diesen Voraussetzungen wird es kaum zu einer Schutzschichtbildung in Gleichgewichtswässern kommen können, da in den meisten Fällen zu wenig Kalk vorhanden sein wird. Da das Magnesiumkarbonat aber nach unseren Versuchen sehr leicht löslich ist, wird die Bildung einer Magnesiumschutzschicht auch kaum möglich sein.

Was nun die härteren Wässer anbelangt, so liegen dort die Verhältnisse anders. Infolge des vorhandenen oft sehr hohen Gehaltes an Kalziumbikarbonat ist auch in solchen Wässern der zugehörige Kohlensäuregehalt viel größer als in den weichen Wässern. Bei der Entsäuerung durch Magnesiumoxyd wird deshalb

ein großer Teil der Kohlensäure entfernt und dem Kalk die zugehörige Kohlensäure entzogen; dadurch wird das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht nach der Seite der Kalziumkarbonatausscheidung gestört, d. h. ein solches Wasser ist geeignet, eine Schutzschicht auszubilden, welche der Eisenkorrosion entgegen wirkt; möglicherweise vorhandenes Magnesiumkarbonat stört diese Ausbildung der Schutzschicht nicht.

Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Entsäuerung durch Magnesiumkarbonat, Magnesiumoxyd und Kalziumkarbonat besteht ein Unterschied zwischen weichen und harten Wässern insofern, daß Magnesiumoxyd bei harten Wässern schneller entsäuern wird als Kalziumkarbonat, während weiche Wässer mit Marmor und Magnesiumoxyd in gleicher Zeit entsäuert werden können.

Lebenslauf.

Ich, Frithjof Horn, Sohn des verstorbenen Chemikers Dr. phil. Arthur Horn zu Höchst a. M. und seiner Ehefrau Ludovika, geb. Metz, bin am 12. Juni 1909 in Hanau geboren. Ich bin Arier, evangelischer Konfession und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit. Ich besuchte drei Jahre lang die Vorschule und dann das Gymnasium zu Höchst a. M. bis Herbst 1921. Von da ab besuchte ich bis Ostern 1925 das Hohenzollerngymnasium in Düsseldorf/Rh., trat dann in die Obersekunda des Gymnasiums zu Offenbach a. M. ein und bestand daselbst im Frühjahr 1928 die Reifeprüfung. Ich erwählte den Apothekerberuf und begann meine Praktikantenzeit in der Apotheke im Prüfling in Frankfurt a. M. Nach zweijähriger Lehrzeit bestand ich im März 1930 das pharmazeutische Vorexamen, konditionierte ein Jahr in Offenbach a. M., studierte 4 Semester Pharmazie an der Universität in Würzburg und bestand im Mai 1933 das pharmazeutische Staatsexamen. Alsdann arbeitete ich von Juli 1933 bis Oktober in der I. G. Farbenindustrie in Höchst a. M. Seit dem 1. 12. 33 war ich als Kandidat der Pharmazie im Apothekerberuf in Eschwege a. d. W. tätig, vom 1. Okt. 1934 war ich in Buttstädt bei Weimar und vom 1. Jan. 1935 bis 1. März 1936 in Frankfurt a. M. beschäftigt. Die Approbation als Apotheker erhielt ich am 1. Dezember 1935. Seit dem 1. April 1936 studiere ich Nahrungsmittelchemie an der Universität in Frankfurt a. M., arbeitete zunächst $1^1/_2$ Semester am pharmazeutischen Institut organisch präparativ und bin seit Dezember 1936 am nahrungsmittelchemischen Institut praktisch tätig. Im Februar 1937 bestand ich die nahrungsmittelchemische Vorprüfung. Vorliegende Arbeit begann ich im Februar 1937.